

工學碩士 學位論文

황산염 환원 박테리아에 의한 철강의
미생물 부식의 전기화학적 분석

Electrochemical Analysis of Microbiologically Influence
Corrosion of Steels by Sulfate-Reducing Bacteria

指導教授 文慶萬

2002年 2月

韓國海洋大學校 大學院

材料工學科

朴勤賢

本 論 文 을 朴 勤 賢 의 學 位 論 文 으 로
認 准 함

主 審 高 星 澈 ㉠

副 審 李 明 勳 ㉠

副 審 文 慶 萬 ㉠

2002年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

材 料 工 學 科

朴 勤 賢

목 차

Abstract

1. 서론	1
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구 내용	3
2. 이론적 배경	5
2.1 부식의 정의	5
2.2 부식의 발생 원인	6
2.3 전위(Potential)	9
2.4 전위-pH도	14
2.5 분극(Polarization)	17
2.5.1 분극의 종류	22
2.6 미생물 부식의 개요	23
2.6.1 호기성 박테리아에 의한 부식	23
2.6.2 혐기성 박테리아의 부식	26
2.6.3 알루미늄 합금의 미생물 부식	29
2.6.4 일반부식과 미생물부식의 특성비교	30
2.6.5 각종 금속의 미생물 부식의 특징	31
2.6.7 미생물 부식의 조사 방법 및 제어방법	32
2.6.8 미생물 부식의 방지법	33
3. 실험 방법	36
3.1 일반 부식 실험	36
3.1.1 시험편의 제작	36
3.1.2 부식 실험 방법	39

3.1.3 일반 부식 용액	46
3.2 미생물 부식 실험	49
3.2.1 미생물 부식의 시험편 제작 및 방법	49
4. 일반 부식에 관한 실험 결과 및 고찰	59
4.1 천연해수에서의 부식특성 비교 · 고찰	59
4.1.1 부식전위 특성 및 고찰	59
4.1.2 갈바닉 부식 특성 및 고찰	65
4.1.3 분극 실험 결과 및 고찰	69
4.2 Na ₂ SO ₄ 용액에서의 부식 특성 비교 · 고찰	76
4.2.1 부식전위 특성 및 고찰	79
4.2.2 갈바닉 부식 특성 및 고찰	86
4.2.3 분극 실험 결과 및 고찰	86
4.3 결 론	100
5 미생물 부식에 관한 실험 결과 및 고찰	102
5.1 부식 전위 및 분극 실험에 관한 고찰	102
5.1.1 Gigas 균주 첨가 실험	102
5.1.2 원유에서 부리된 SRB 부식 실험	110
5.2 시험편의 표면상태 고찰	121
5.3 결 론	137
6. 종합 결론	139
참고 문헌	142

Electrochemical Analysis of Microbiologically Influence Corrosion of Steels by Sulfate-Reducing Bacteria

GEUN-HYUN PARK

Department of Materials Engineering
The Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

Although microbiologically influenced corrosion researches were started about 100 years ago, most microbial corrosion studies were carried out in 1980s because the significance of corrosion damages was known recently. For the first time, Gaines, however, suggested that corrosion at the inner and outer sides of a water pipe be influenced with sulfide-oxidizing bacteria and iron-oxidizing bacteria.

Recently, with a rapid development of industries, many structural steels were exposed to severe corrosive environments, so that development of corrosion resistant steels was necessary in terms of both economical and industrial safety viewpoints. Unexpected accidents caused by a structural corrosion often happened. For examples, water pipe line leaked due to the corrosion of welded area of stainless steel pipe inspected safe and unexpected severe pitting corrosions in cargo oil tank bottom plating were also observed. Corrosion damages of fuel oil tank in aircraft as well as the abnormal corrosion of weld metal area of stainless steels were reported.

A series of corrosion accidents mentioned above were not

significant compared with conventional corrosion based on that the electrochemical theory is a simple concept. Eventually it was, however, thought that the origin of corrosion was attributed to microorganism existing in various corrosive environments. Furthermore it was reported that the corrosion damage associated with bacteria in some places such as a petroleum chemical industry, a nuclear power generating plant and concrete structures frequently happened and the amounts of damage were estimated to be over several billion dollars.

In this study, the susceptibility of TMCP (Thermo Mechanical Control Process) steel, Normalized steel and conventional Mild steel to MIC caused by SRB was investigated based on the electrochemical aspects.

The results of this research in absence of SRB, corrosion potential shifted to a low level in the beginning and then maintained a stable level later on. However the corrosion potential shifted to lower range in the beginning with the SRB presence, but after 14 to 20 days incubation, the corrosion potential changed to a noble level again, indicating MIC caused by the SRB.

Corrosion current density in the presence of SRB was higher than that in absence of SRB. Furthermore, a pitting corrosion was observed in the SRB growing medium while the control did not show any such phenomenon. Normalized steel had a better corrosion resistance than the TMCP steel. It appeared that there were some differences between polarization curves depending on the presence or absence of SRB in the corrosion test cell.

1. 서론

1.1 연구 배경 및 목적

BC 3000년경 인류가 최초의 금속인 청동을 만들 수 있게 되면서 시작된 청동기 시대 이래로 금속의 사용은 과학기술이 발달한 오늘날까지 이어져 오고 있다. 이러한 금속의 사용은 기하급수적으로 늘어나서 현대 사회에서 없어서는 안될 중요한 부분을 차지하고 있다.

지금까지 산업사회의 급격한 발전과 함께 모든 철강 구조물들이 가혹한 부식환경에 노출되면서 나타난 부식 문제는 경제적인 측면에서나 안전상의 측면에서 결코 경시할 수 없는 사안으로 등장하게 되어 심각한 사회문제로 대두되었다. 이것은 산업사회가 양적인 방향만을 추구하며 부식방식학적 원인을 간과한 결과로서 나타난 것으로 생각되어진다. 통계적 보고에 의하면 그 경제적 손실이 국내는 물론 선진국인 미국, 영국, 일본의 경우에도 GNP의 4~5%에 이르는 것으로 보고되고 있다¹⁾. 따라서 최근에는 이런 부식에 대한 중요성을 점차 인지하기 시작하였으며 그 방식대책을 다각도로 검토·연구하여 실시하고 있다.

그럼에도 불구하고 아직도 예기치 못한 철강 구조물의 부식사고가 발생되고 있다. 예를 들면, 철저하게 비파괴검사를 받은 스테인레스강 용접 배관의 용접부가 수개월만에 부식으로 인해 누수현상이 발생하는가^{2~4)} 하면 유조선의 이중저 탱크에서 예상밖의 공식이 발생하는 사고가 보고되었다⁵⁾. 그 뿐만 아니라 항공기에서의 기름탱크와 용접부의 이상부식에 대해서도 연구결과가 보고되고 있다^{6~7)}.

상기한 일련의 부식발생 문제는 지금까지 통상적인 전기화학적 이론에 근거한 단순한 일반적인 부식현상으로 규명하기에는 설득력이 부족하게

되었으며 결국 그 원인이 미생물이 관여한 부식현상이란 결론에 도달하게 되었다. 따라서 다양한 환경에서 사용되어지고 있는 철강 구조물의 부식에 미생물의 영향이 크다는 사실을 알게 되었다. 또한, 석유화학공업, 가스 공업, 원자력 발전 플랜트, 콘크리트 구조물 등에서도 미생물에 의한 부식손상 예가 보고되고 있으며 그 피해액이 수십억달러에 이르는 것으로 추산되고 있다^{8~9)}.

미생물이 부식에 관여하고 있다는 정성적인 연구결과는 약 100년 전부터 문헌상으로 알려져 온 게 사실이다. 그리고 미생물이 구조물의 부식 원인으로 지목되면서 본격적으로 연구가 시작된 것은 1980년대부터라고 사료된다. 그리고 금속의 부식에 미생물이 관여하고 있다고 가장 먼저 주장한 사람은 J. H. Garrett였으며, 그 후 수도관의 내·외면의 부식에 철산화세균과 황산화세균이 관여하고 있다는 사실이 R. H. Gaines에 의해서 제기되었다¹⁰⁾. 뿐만 아니라 1934년에 Von Wolzogen Kuhr와 von der Vlug가 황산염 환원박테리아가 전기화학적 과정에서 부식을 촉진시킨다는 즉 음극 복극설을 제안하였다. 이와 같이 미생물부식에 관한 정성적인 연구는 오래 전부터 검토되어 왔던 것이 사실이다. 따라서 현재는 주위의 환경에 따른 적절한 방식법이 채택되어져 시행하고 있다^{11~21)}.

본 연구에서는 선박의 구조용 강으로 많이 사용되고 있는 TMCP강과 Normalized강 및 Mild강에 대해서 황산염 환원박테리아에 의한 미생물 부식의 감수성에 대해서 전기화학적 고찰을 해 보았다. 특히, 그 동안 TMCP강이 다른 강에 비해서 부식 속도가 크다는 인식. 그리고 이것이 유조선의 이중저 화물창 탱크에 사용되는 경우 SRB에 의한 미생물 부식의 우려도 예상되고 있으므로 이에 따른 명확한 원인 규명과 대책이 강구되어야 할 것으로 사료된다.

따라서 본 연구는 강의 종류에 따른 미생물부식의 감수성 비교는 물론,

미생물부식의 유무에 따른 전기화학적 분극현상의 차이점을 규명함으로써 미생물부식에 대한 정량적인 전기화학적 데이터를 제시하고자 한다. 그리고 향후에는 철강은 물론 각종 금속의 미생물 관련 부식방식에 관한 운용 및 설계지침을 제공할 것으로 사료된다.

1.2 연구 내용

TMCP강은 건축 구조용 강으로 많이 사용되고 있으므로 일반 압연 및 열처리한 TMCP강의 물리 야금학적인 특성(인장시험, 충격시험, 용접특성) 등에 대해서는 연구 결과가 많이 있다. 그러나 이러한 TMCP강은 단순한 구조용 강으로 사용될 뿐만 아니라 해양 환경 하에서 또는 원유 탱크 등에 사용되어질 경우에는 다른 강 종에 비해서 부식 속도가 크다는 인식이 되고 있다. 더구나 최근에 원유 수송선의 이중저 탱크 바닥에 사용되는 TMCP강이 심한 공식의 발생으로 선체의 안전을 위협하고 있어서 선주들이 TCMP강재의 사용기피 분위기가 우려되고 있는 실정이다. 이처럼 화물창 탱크의 바닥에 심한 공식이 발생되고 있는 원인에 대해서는 혐기성 박테리아의 일종인 황산염 환원 박테리아(이후 SRB로 지칭: Sulfate Reducing Bacteria)에 의한 미생물 부식(이후 MIC로 지칭: Microbiological Influenced Corrosion)에 그 원인이 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 TMCP강과 Normalizing강 및 제어 압연한 3종류의 강에 대해서 천연 해수와 Na_2SO_4 용액중의 일반 부식특성을 비교 고찰하고 그 원인을 분석함과 동시에, 원유 중 온도의 변화에 따른 부식 특성도 비교·분석하였다.

그리고 생명공학연구소 유전자원센터에서 구입한 SRB와 원유에서 추출, 인공적으로 배양한 균주를 첨가하고 용접부와 모재부로 나눈 시편을 약 40일 가량

부식전위를 측정하고 그 다음 분극 실험을 실시하여 상기한 3종류의 강에 대한 미생물 부식특성을 비교함으로서, 일반 부식과 미생물 부식의 특성에 대한 Data의 수집과 침지한 시편의 표면을 SEM으로 사진을 촬영하여 SRB의 첨가 유무에 따른 표면 상태를 확인, 그 부식정도와 형태를 비교·분석하였다.

2. 이론적 배경

2.1 부식의 정의

물질은 에너지를 낮추어 안정한 상태를 이루려고 한다는 자연법칙이 있으므로 부식은 자연적인 현상으로서 자발적인(spontaneous)과정이라고 할 수 있다. 부식은 이처럼 자발적인 과정으로 돌아감으로써 금속재료의 열화현상 즉 재료가 환경과의 화학적 또는 전기화학적 상호작용에 의해서 결국은 녹슬게 되어 못쓰게 되는 현상을 말한다. 엄밀한 의미에서 모든 재료는 항상 자유에너지가 최소가 되는 평형상태로 돌아가려는 성질이 있다.

금속은 자연의 금속산화물을 인간이 인공적으로 에너지를 가하여 제련, 용도에 맞게 가공한 재료로서 에너지적으로 불안정한 상태에 있다. 따라서 금속에서 발생하는 부식은 불안정한 에너지 상태의 금속이 주위 환경과 반응하여 안정한 상태의 에너지를 가진 본래의 금속 산화물로 복귀하려는 현상을 나타내는 말이다.

금속의 부식은 금속이 산소(O)나 황(S)과 같은 비금속 원소와 결합하여 자연상태에서 존재하는(에너지가 낮은) 광물의 상태로 되돌아가는 것을 말한다. 다시 말해서 대부분의 금속은 자연상태에서 산화물이나 황화물의 형태로 존재하는 광물(Ore)에 에너지를 가하여 얻게 되는데(이 과정을 製鍊이라고 함), 이러한 에너지가 방출하고 자연상태로 되돌아가는 과정이 부식이다. 제련과정에서 많은 양의 에너지가 투입된 금속은 불안정하여 부식되려는(에너지를 버리고 자연상태로 회귀하려는) 경향이 크고, 반면에 제련이 용이한 금속은 부식되려는 경향이 작다고 할 수 있다.

예를 들어서 구리나 구리합금 등은 철이나 강에 비해 제련에 필요한 에너지가 훨씬 작으므로 부식에 대한 저항성이 크다. 자연상태에서도 금속의 형태로 존재하는 금(gold)이 부식되지 않는 것도 이러한 이유이다. 이 상에서는 대략적인 부식경향을 설명하였는데, 금속이 정확한 부식경향은 다음에 설명하게 될 전위로 수치화하여 표시할 수 있다

2.2 부식의 발생 원인

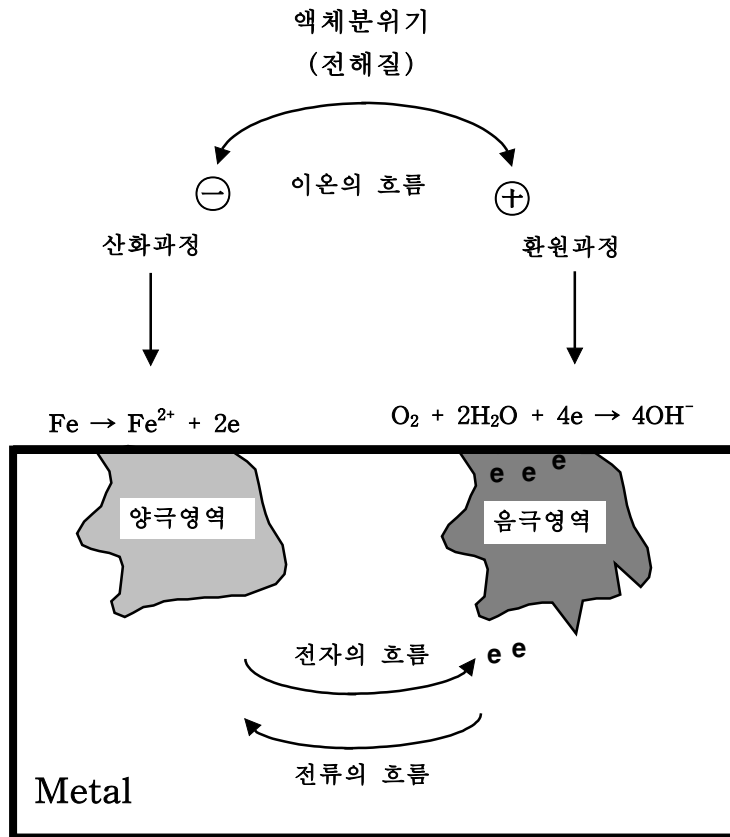
금속재료는 사람이 광석에 인공적으로 에너지를 가하여 만든 재료이기 때문에 에너지적으로 불안정하여 항상 안정한 상태로 진행해 가려는 경향을 띄게 된다. 그러나 금속이 주위 환경과 반응하여 초기의 산화물상태로 회귀하기 위해서는 외부환경과 반응하여야만 하는데 이때 환경과 금속간에 다음과 같은 조건이 필히 충족될 때 부식이 발생한다.^{22,23)}

첫째, 양극과 음극이 존재하여 전지(corrosion cell)를 형성해야 한다.

둘째, 양극과 음극이 전기적으로 접촉하여 전자의 이동이 있어야 한다.

셋째, 전해질이 존재하여 양극과 음극 사이에서 이온의 이동에 의한 전하의 운송이 있어야 한다.

더욱 상세하게 설명하기 위하여 위 조건들을 그림으로 나타내면 Fig. 2.1과 같다. Fig. 2.1에서 알 수 있듯이 부식이 일어나기 위해서는 조건이 모두 충족되어야만 한다. 다시 말해서 부식이 일어나기 위해서는 에너지 구배가 존재하여야 하며, 또한 에너지가 흐를 수 있는 경로가 필히 존재해야만 한다. 위의



※부식의 발생 조건

1. 양극(Anode)
2. 음극(Cathode)
3. 전해질(Electrolyte)
4. 전자전도체(Electric conductor)
5. 폐쇄회로(Closed circuit)

Fig. 2.1 Scheme for corrosion reactions of metal in the presence of electrolytes.

조건에서 설명한 양극(Anode)이란 이온화 경향이 커 전류를 금속에서 용액으

로 유출하는 전극을 말하며, 음극(Cathode)이란 상대적으로 이온화경향이 작고 안정하여 용액측으로부터 금속측으로 전류가 유입되는 전극을 말한다.

즉, 양극이란 식 2.1과 같이 금속(M)의 용해반응에 의해 이온화되는 전극(산화하는 전극)을 말하며, 음극이란 식 2.2와 같이 양극으로부터 용해된 이온이나 전해질 내에 있던 양이온이 전자와 반응하여 석출하는 전극을 말한다.

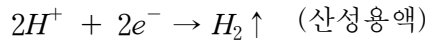
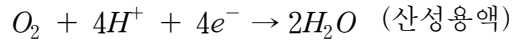
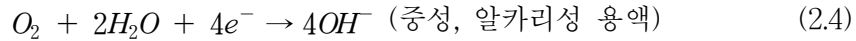


일례로 해수 중에 침지된 강철의 표면에서 일어나는 부식현상을 살펴보면 다음과 같다. 전해질로 작용하는 해수는 다량의 이온과 약 8ppm의 산소를 포함하는 전해질로서 작용한다. 이때 강구조물의 표면에서는 금속재료의 불균일(동일상이 아닌 2상이 존재)이나 표면 거칠기의 차이, 금속응력의 불균일, 표면의 오염도 등과 같은 금속학적인 원인으로 전위차가 생기게 되며, 양극(높은 에너지상태, 이온화경향이 큼)과 음극(상대적으로 에너지가 낮은 부위)으로 나누어지게 된다.

양극에서는



의 산화반응이 일어나고 음극에서는 식 2.4와 같이 용존산소의 환원반응 또는 수소가 발생되어, 양극부위에서는 계속적으로 부식이 발생하게 된다.



이와 같이 해수에 침지된 강이 부식되는 현상은 양극과 음극의 에너지 차(전위 차)가 원인이 되며 에너지 차가 줄어드는 안정한 상태로 회귀하기 위하여 끊임없이 위의 두 반응이 진행하게됨으로써 부식이 일어나게 된다. 여기에서 중요한 사실은 에너지 차가 줄어드는 현상으로 볼 때 안정한 상태로 진행해 갈 동안 양극반응과 음극반응이 평형에 도달하여 부식이 발생되지 않을 듯이 보이나 양극반응에 기인하는 것은 철의 산화반응이고 음극반응에 기인하는 것은 산소의 환원반응인 비가역적인 반응이기 때문에, 다만 두 반응속도가 비슷할 뿐 부식은 양극부에서 일어나게 된다. 한편 위에서 언급한 사항과는 상황이 다른 이종금속간의 접촉이 있을 때는 Fig. 2.2 와 같이 높은 에너지상태의 금속이 양극이 되고 상대적으로 낮은 에너지상태의 금속이 음극이 되어 부식전지가 형성되고 양극에서 부식이 발생한다.

2.3 전위(Potential)

물질을 이루는 원자들이 고유한 에너지를 갖고 서로 결합하고 있다. 금속이 물질로 존재하는 이유나 산화, 환원반응이 일어나는 이유도 이 에너지가 다른 형태로 변하는 에너지의 변동에 기인한다고 사료된다.²⁴⁾

금속이 주위 환경과 반응하여 부식되는 현상은 이러한 에너지개념을 전극

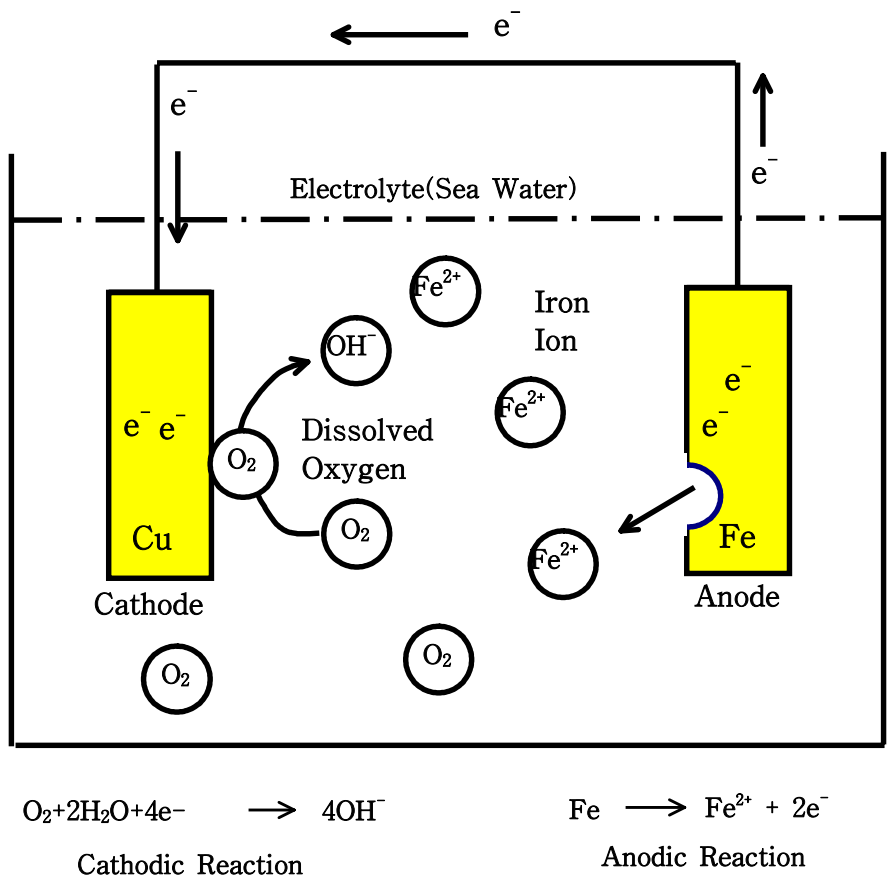


Fig. 2.2 Anodic and cathodic reactions between two metals in sea water.

전위로 나타냄으로써 이해되고 있다.



$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.6)$$

즉, 금속 M의 상태에서 금속이온(M^{n+})의 상태로 변할 때의 에너지변화 ΔG 와 에너지상태의 변화를 유발하는 구동력 ΔE (이 경우 통상 E로 표기한다.)의 상관관계로 나타낸다. 식(2.5)와 같이 금속이 수용액에서 반응하고 있을 때 전극반응의 전위를 Nernst식으로 나타낼 수 있다. 금속이온이 포함된 수용액에서 금속이온의 농도가 변하면 농도의 변화만큼 그 금속의 전위 또한 달라지게 되는데, 이온의 경우 화학 포텐셜은

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \quad (2.7)$$

이다. 수용액 계면에서의 금속과 금속이온의 전체 에너지변환을 고려해야 하기 때문에 위의 식(2.5) 반응의 경우는

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[M^{n+}][e]^{-n}}{[M]} \quad (2.8)$$

으로 나타낼 수 있으며, $[e]$ 와 $[M]$ 은 규약에 의해 unity로 간주하게 된다. 그러므로 상기 식은

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln [M^{n+}] \quad (2.9)$$

이 된다. 여기에 $E = -\frac{\Delta G}{nF}$ 를 대입하면

$$\begin{aligned}
E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\text{산화형의 활동도}}{\text{환원형의 활동도}} \right\} \\
&= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \left\{ \frac{\text{반응물의 활동도}}{\text{생성물의 활동도}} \right\} \\
&= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]} \tag{2.10}
\end{aligned}$$

n: 반응에 관여한 전자의 수, F: 패러데이상수 (96,487 C/mol),
R: 기체상수 (8.314 J/mol K), T: 절대온도

와 같은 에너지 차를 전위 값으로 나타내는 Nernst식을 얻을 수 있다. Nernst식에서 구한 금속의 반응구동력인 전위(E)는 평형전위라고 하는데 식(2.9)의 열역학적 데이터에서나 혹은 1atm, 25°C, 금속이온 1 mol상태에서 구한 전위를 표준전극전위(E⁰)로 나타내고 있다. 일례로 Fe의 표준전극전위를 구해보면 다음과 같다.

$$\mu_{Fe^{2+}}^{\circ} \text{ (Standard chemical potential)} = -20,300 \text{ cal} \tag{2.11}$$

$$E = -20,300 \text{ cal} / nF \tag{2.12}$$

$$(n = 2), (1F = 96,484 \text{ coulombs})$$

$$1 \text{ volt} \times 1F = 96,484 \text{ volts} \times \text{coulombs}$$

$$= 96,484 \text{ joules} = 96,484 \times 0.239 \text{ cal} = 23,060 \text{ cal}$$

$$E = -20,300 \text{ cal/mol} \times \frac{1}{2} \times \frac{\text{volt} \cdot \text{mol}}{23,060 \text{ cal}} = -0.44 \text{ volt} \tag{2.13}$$

이와 같이 구한 각종전극의 표준전위를 Table 2.1에 나타내었다²⁵⁾.

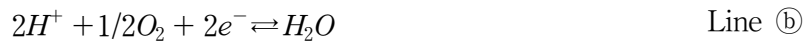
Table 2.1 Standard potentials for different metal-ion, gas or redox electrodes vs SHE at 25°C.

Electrode	Reaction on Electrode	E°/V
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ +3e ⇌ Au	+ 1.50
Cl ⁻ /Cl ₂	Cl ₂ +2e ⇌ 2Cl ⁻	+ 1.3595
O ₂ /H ₂ O	O ₂ +4H ⁺ +4e ⇌ 2H ₂ O	+ 1.229
O ₂ /OH ⁻	O ₂ +2H ₂ O+4e ⇌ 4OH ⁻	+ 0.401
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ +2e ⇌ Pt	+ 1.20
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ +2e ⇌ Pd	+ 0.987
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ +e ⇌ Ag	+ 0.799
PbO ₂ /PbSO ₄	PbO ₂ +SO ₄ ⁻ +2H ⁺ +2e ⇌ PbSO ₄ +2H ₂ O	+ 1.685
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ +2e ⇌ 2Hg	+ 0.789
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ +e ⇌ Fe ²⁺	+ 0.77
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ +e ⇌ Cu	+ 0.521
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ +2e ⇌ Cu	+ 0.337
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ +2e ⇌ Sn ²⁺	+ 0.15
Pt/H₂/H⁺	2H⁺+2e ⇌ H₂	0.0
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ +2e ⇌ Pb	- 0.126
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ +2e ⇌ Sn	- 0.136
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ +2e ⇌ Ni	- 0.250
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ +2e ⇌ Co	- 0.277
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ +2e ⇌ Cd	- 0.403
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ +2e ⇌ Fe	- 0.44
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ +3e ⇌ Cr	- 0.74
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ +2e ⇌ Zn	- 0.76
Nb ³⁺ /Nb	Nb ³⁺ +3e ⇌ Nb	- 1.10
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ +2e ⇌ Ti	- 1.63
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ +3e ⇌ Al	- 1.662
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ +2e ⇌ Mg	- 2.363
Na ⁺ /Na	Na ⁺ +e ⇌ Na	- 2.714
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ +2e ⇌ Ca	- 2.870
K ⁺ /K	K ⁺ +e ⇌ K	- 2.925
Li ⁺ /Li	Li ⁺ +e ⇌ Li	- 3.045

2.4 전위-pH도

어떤 일정한 온도에서 금속, 금속이온 및 금속화합물이 안정하게 존재하는 전위와 pH 영역을 나타낸 상태도를 전위-pH도라고 한다²⁶⁾. 일반적인 철의 전위-pH도를 나타내면 Fig. 2.3과 같다.

실선(이하 경계선)은 상하, 좌우로 표시되어 있는 화학증간의 평형전위와 pH를 나타낸 선이다. 경계선으로 구별되는 각 영역은 대응하는 화학종의 존재상태에 따라 불활성역(Immunity), 부식역(Corrosion), 부동태역(Passivity)으로 분류된다. Fig. 2.3의 Fe로 표시된 영역은 철이 금속상태에서 안정하다는 뜻으로 부식이 일어나지 않는 불활성역이며, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $HFeO_2^-$ 로 표시된 영역은 철이 가용성 이온상태에서 안정한, 즉 부식이 일어나는 부식역을 뜻한다. 반면에 산화물이나 수산화물 등 난용성(難溶性) 금속화합물이 안정한 영역을 부동태역이라고 하는데 그림의 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 로 표시한 부분에 해당된다. 점선 ㉑와 ㉒는 각각 수소발생반응의 평형전위와 산소발생반응의 평형전위를 뜻한다.



임의의 pH에서 침지된 철의 전위가 점선 ㉑보다 낮으면 수소가스가 발생하고, 점선 ㉒보다 높으면 산소가스가 발생한다. 임계선 ㉑은 pH와는 관계없이 점선 ㉑보다 비(卑)한 전위값을 나타낸다. 그것은 수소발생반응과 철의 용해반응이 동일한 전위(Half cell에서)에서 일어나는 것을 의미하며 용존산소 등의 산화제나 안정한 착화제가 없는 산성수용액에 침지 될 경우, 식(2.14)와 같이 수소가스가 발생되면서 용해하는 것을 의미하게 된다.

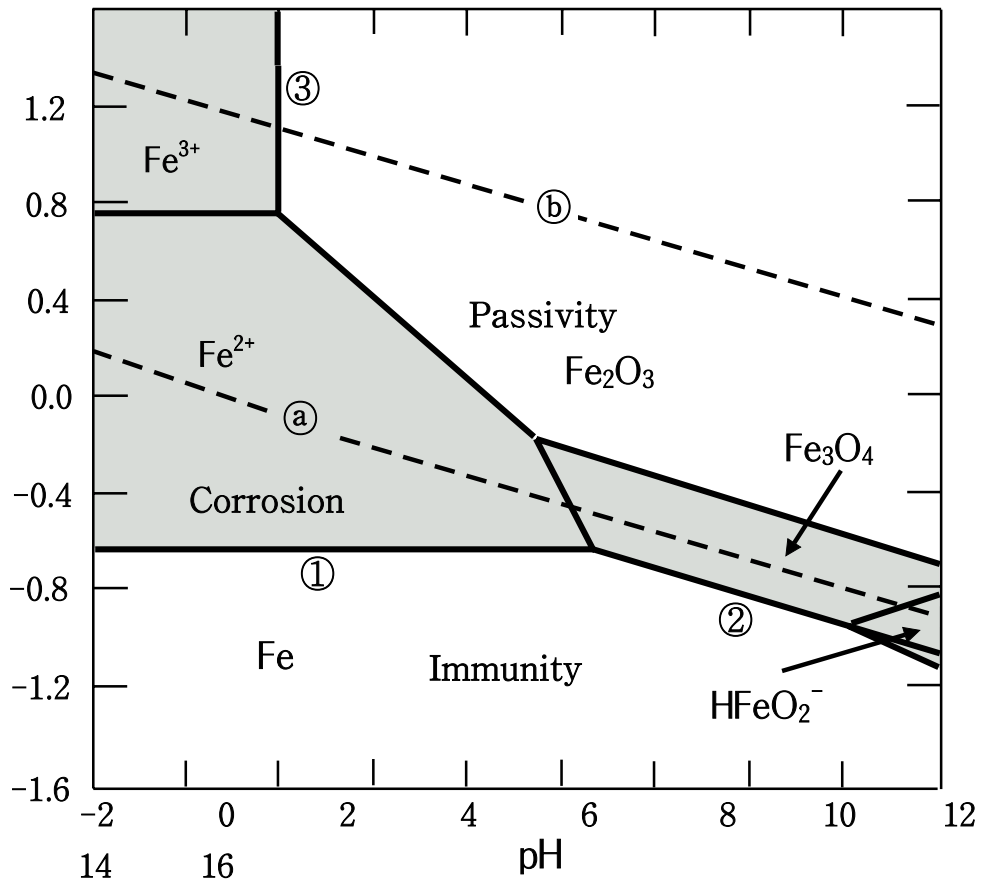
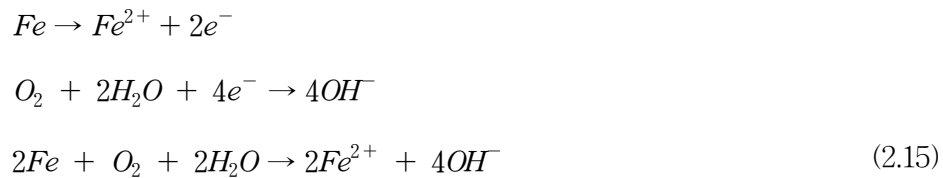


Fig. 2.3 E-pH diagram of Fe-H₂O (298. K, Ion activity: 10⁻⁶(mol/ℓ)).



그러나 산성수용액 중에 어떤 일정한 농도 이상의 산소가 용존한다면 철의 전위는 점선 ㉠보다도 높게 되어 식(2.14)와는 달리 식(2.15)과 같은 음극반응이 용존산소의 환원반응으로 일어나게 된다.



이와는 비교되어 구리와 같이 부식역의 하한 전위(Fig. 2.3의 실선 ㉠과 같은 반응 임계선)가 수소발생반응의 평형전위보다 높은 금속은 용액 중에 산화제나 착화제가 존재하지 않는 한 부식은 일어나지 않는다. 그러나 전기화학반응이라는 것은 상의 임계선(Fig. 2.3의 Line ㉠과 같은)에서 일어나는 반응으로서 양극과 음극반응이 동시에 일어나야만 가능하며 그 순간에 측정되는 전위는 전기화학반응의 상태인, 즉 부동태 영역 반응, 활성태 영역 반응, 그리고 불활성 영역의 반응인지를 확인할 수 있는 데이터가 된다.

그러므로 그림에서 철의 용해반응과 수소의 발생반응이 동일 전극에서 진행된다면 반쪽전극 반응(Half cell reaction) 들의 복합전극반응인 혼성전위(부식전위)로서 나타나게 된다. 또한 분극곡선도 상에서 말하는 부식전위도 동일한 개념의 전위이다.

2.5 분극(Polarization)

평형상태에 있는 전극의 전위(가역전위)에서나 혹은 비평형상태에 있는 전극의 전위인 부식전위(비가역전위)에서 외부로부터 인위적으로 전류를 공급받게 되면 전위는 귀방향(전극이 양극으로 작용할 때) 혹은 비방향(전극이 음극으로 작용할 때)으로 이행하게 된다. 이렇게 인위적으로 전극의 에너지상태를 변화시킬 때 전위가 변하는 현상을 분극(Polarization)이라고 하고 변한 전위를 분극전위(Polarization potential), 변한 전위량($E - E_0$)을 과전압(Overpotential, Overvoltage, η)이라고 한다. 분극전위와 부식전위가 다른 점은 분극전위에서는 외부에서 인위적으로 전류를 공급받았기 때문에 공급된 양만큼 양극전류(i_a)와 음극전류(i_c)의 크기차가 발생하는데 비해, 부식전위에서는 양극전류와 음극전류의 크기가 서로 비슷한 값을 나타낸다. 다시 말한다면 분극전위는 외부에서 전류를 공급하여 인위적으로 금속의 에너지를 변화시킨 상태이며 부식전류는 수용액상태에서 자연적으로 일어나는 전기화학반응에 의해 양극과 음극의 에너지 상태가 비슷하게 형성된 상태이다.

따라서 인위적으로 부식계에 에너지를 공급하여 일어나는 분극(Polarization) 현상은 부식계에서 장시간에 걸쳐 발생할 수 있는 반응들에 대한 정보를 단 시간에 얻게 해 주는 일련의 과정으로서 현재로서는 대단히 유용한 분석방법이 되고 있다. 즉, 부식반응이 진행되고 있는 활성화단계에서는 활성화분극(Activation polarization)을 측정하여 부식진행의 속도를 알아낼 수 있고, 금속/전해질 계면에서의 농도차로 인하여 발생하는 농도분극(Concentration polarization)을 고찰함으로써 물질의 이동과 저항성을 알 수가 있다. 또한 인위적으로 에너지를 가하여 금속표면을 산화시킬 경우(양극분극시킬 경우)에는 산화피막이 부식에 대한 저항성을 어느 정도 나타내는지 저항분극(Resistance polarization)으로 추정할 수가 있다.

분극현상을 통해 부식계의 정보를 얻는 방법은 1905년에 들어 Tafel에 의해
 서 금속의 용해반응과 수소발생반응이 활성화분극에 지배받는다는 것이 확인
 되면서부터였다. 비록 당시에는 실험에 의해 고찰된 실험식이었을 뿐이었으나
 그 후 Butler와 Volmer, 두 학자에 의해 이론적으로 정립이 되어 현재에 이르
 고 있다. 위의 분극거동에 대한 대표적인 이론식을 아래에 나타내면 다음과
 같다²⁷⁾.

1) Butler- Volmer 식

$$i = i_{corr} \left(\exp \frac{-anF\eta_c}{RT} - \exp \frac{(1-a)nF\eta_c}{RT} \right) \quad (2.16)$$

$$(\eta_c = E - E_{corr})$$

만약 과전압이 -10mV이하일 경우에는 ($e^x = 1 + x$)이므로

$$i = i_{corr} \left(\left(1 - \frac{anF\eta_c}{RT} \right) - \left(1 + \frac{(1-a)nF\eta_c}{RT} \right) \right)$$

$$= i_{corr} \frac{-nF\eta_c}{RT}$$

$$\therefore i_{corr} = \frac{RTi}{nF\eta_c}, \quad \left(R_p = \frac{\eta_c}{i} = \frac{RT}{nFi_{corr}} \right) \quad (2.17)$$

2) Stern-Geary 식

A. 과전압이 -20mV ~ -50mV 일 경우

$$i = i_{corr} \left(\exp \frac{-anF\eta_c}{RT} - \exp \frac{(1-a)nF\eta_c}{RT} \right)$$

$$= i_{corr} \left(10^{\frac{-anF\eta_c}{2.3RT}} - 10^{\frac{(1-a)nF\eta_c}{2.3RT}} \right)$$

$$= i_{corr} \left(10^{\frac{-\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{\eta_c}{\beta_a}} \right)$$

$$\begin{aligned}
& \left(\beta_c = \frac{2.3RT}{anF}, \beta_a = \frac{2.3RT}{(1-a)nF}, 10^x = 1 + 2.3x \right) \text{라고 한다면} \\
& = i_{corr} \left(1 - \frac{2.3\eta_c}{\beta_c} - \left(1 + \frac{2.3\eta_c}{\beta_a} \right) \right) \\
& = 2.3\eta_c \cdot i_{corr} \cdot \left(\frac{\beta_c + \beta_a}{\beta_c \cdot \beta_a} \right) \\
\therefore i_{corr} & = \frac{1}{2.3} \frac{i}{\eta_c} \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c + \beta_a} \right) \tag{2.18}
\end{aligned}$$

B. 음분극에 농도분극이 일어날 경우 β_c 가 대단히 크므로

$$i_{corr} = \frac{\beta_a}{2.3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \tag{2.19}$$

Stern -Geary 식의 개략도를 Fig. 2.4에 나타내었다.

3) Tafel 식

$$i = i_{corr} \left(\exp \frac{-anF\eta_c}{RT} - \exp \frac{(1-a)nF\eta_c}{RT} \right) \text{에서}$$

과전압이 -50mV이상의 경우는 2차항을 무시할 수 있기 때문에

$$i = i_{corr} \left(\exp \frac{-anF\eta_c}{RT} \right)$$

이 된다. 여기서 양변을 log로 취하면

$$\log i = \log i_{corr} - \frac{anF\eta_c}{RT}$$

$$\eta_c = \frac{2.3RT}{anF} \log i_{corr} - \frac{2.3RT}{anF} \log i$$

$$= a + b \log i \tag{2.20}$$

$$\left(a = \frac{2.3RT}{anF} \log i_{corr}, \quad b = \frac{-2.3RT}{anF} \right)$$

상기한 Tafel 외삽법을 Fig. 2.5에 나타내었다.

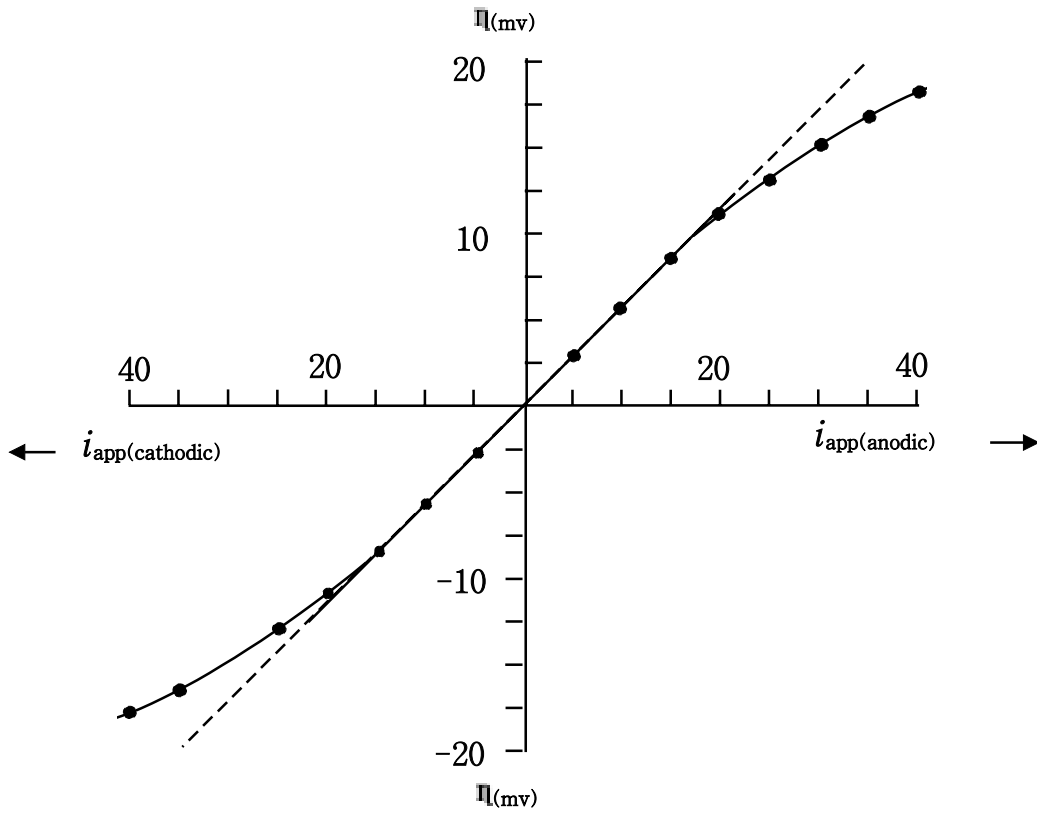


Fig. 2.4 Polarization curve explained by Stern-Geary's equation.

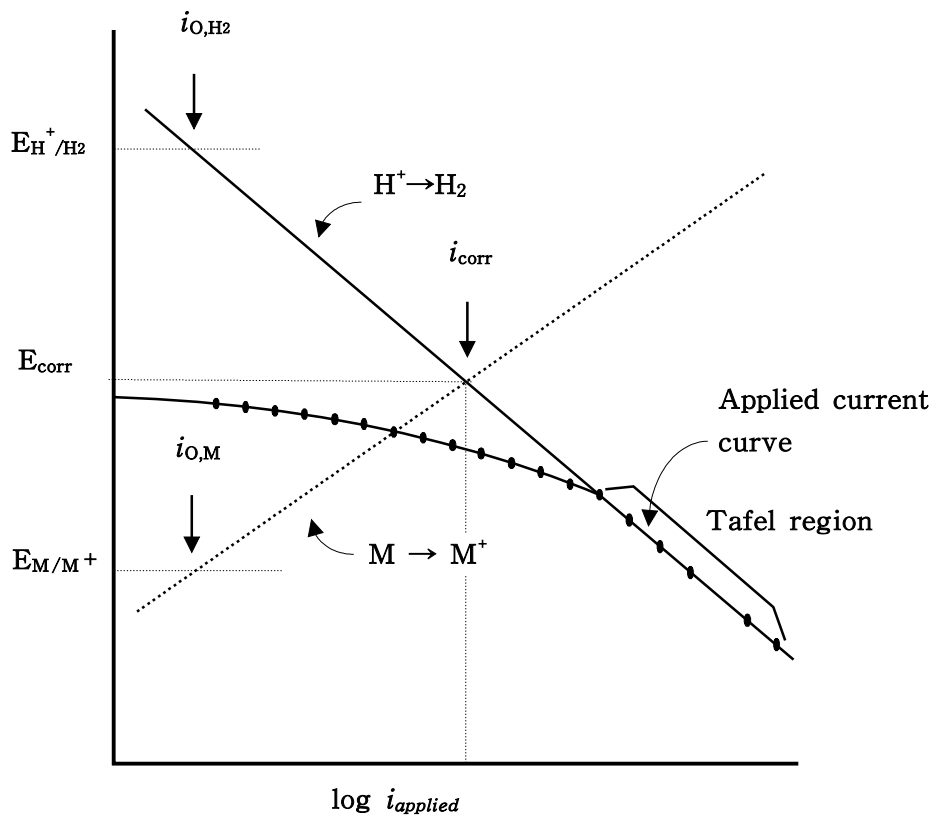


Fig. 2.5 Polarization curve explained by Tafel's extrapolation.

2.5.1 분극의 종류

1) 농도분극(Concentration Polarization)

용액중의 양이온은 수화상태에서 음극으로 확산이동하게 된다. 음극으로 확산이동한 양이온은 탈수하여 전자와 결합, 환원석출하게 된다. 이 때 양이온의 농도가 희박하거나, 혹은 음극에서 양이온이 빠른 속도로 환원석출하게 되면, 음극 주변의 용액과 금속체 사이에서는 양이온의 농도차가 생기게 된다. 즉 전극 가까운 곳에서는 양이온의 농도가 희박하게 되고 전극에서 용액중으로 거리가 멀어질수록 양이온의 농도는 커지게 된다. 이와 같이 양이온의 농도차에 의해서 형성되는 분극을 농도분극 또는 농도과전압이라 한다.

2) 활성화분극(Activation Polarization)

음극에 도달한 양이온은 탈수하여 전자와 결합, 석출하게 되는데 이 때 전자와 결합하여 석출하기 위해서는 일정한 활성화 에너지 장벽을 넘지 않으면 안된다. 이러한 활성화 에너지 장벽은 금속의 종류에 따라서 다르다. 예를 들면 수소이온이 금속 표면에서 환원·석출하게 될 때, 백금의 경우에는 수소이온이 쉽게 석출하여 과전압이 적지만 아연의 경우에는 수소이온의 방전에 따른 활성화 에너지의 장벽이 높다. 즉 과전압이 크게 걸린다. 이처럼 금속의 종류에 따라서 수소이온의 방전에 과전압의 대소가 있게 된다.

3) 저항분극(Resistance Polarization)

음극에서 양이온이 환원석출하게 되면 시간의 경과와 함께 표면에 산화를 형성하게 된다. 이러한 산화피막을 형성하게 되면 전도체가 되어 전자수수(授受)반응이 일어나며 동시에 저항이 걸리게 된다. 이처럼 산화피막 표면에서 저항체의 역할을 하게 될 때 저항분극이 걸리게 된다.

2.6 미생물 부식의 개요

미생물 부식(MIC : microbiological Influenced Corrosion)이란 미생물의 대사작용에 의한 생성물이 직·간접원인으로 되어 일어나는 부식을 말한다²⁸⁾. 그 대사물이 양극반응이나 음극반응을 촉진해서 부식원인²⁹⁾으로 되기도 하고 미생물의 번식에서 생긴 균체자체가 산소나 이온의 농담전지를 형성해서 부식원인³⁰⁾으로 되기도 한다(Fig. 2.6, 2.7참조). 즉 미생물이 프로톤이나 황화물 이온과 같은 부식성 화학 물질을 생성하고 이들이 전기화학반응의 촉매 역할을 하게 되어 부식이 촉진된다. 그리고 부착한 미생물의 대사 반응에 의해서 과산화수소가 발생하여 이 과산화수소에 의해 스테인레스 강표면이 국부 부식된다고 한다³¹⁾. 뿐만 아니라 어떤 미생물은 직접 금속을 부식시킨다는 견해^{32,33)}도 있으나 직접 금속체를 영양원으로 해서 침식하는 경우는 없다.

2.6.1 호기성 박테리아에 의한 부식

호기성 박테리아(aerobic bacteria)는 성장과 번식에 산소를 필요로 하

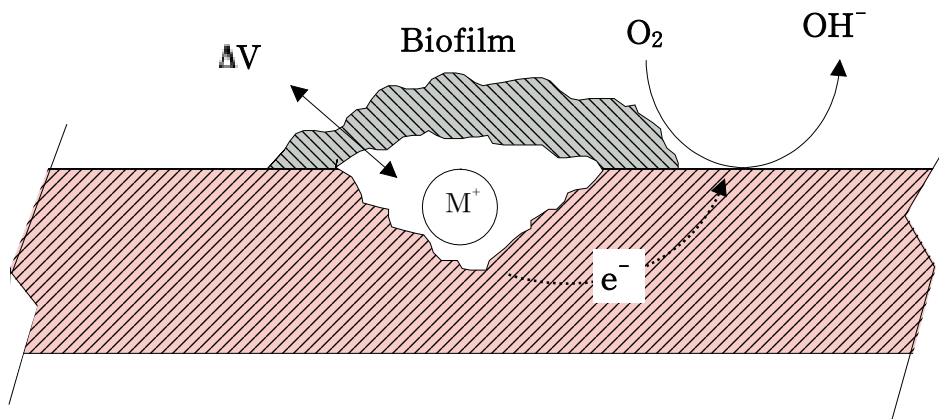


Fig. 2.6 The corrosion process of a differential aeration cell for biofilm.

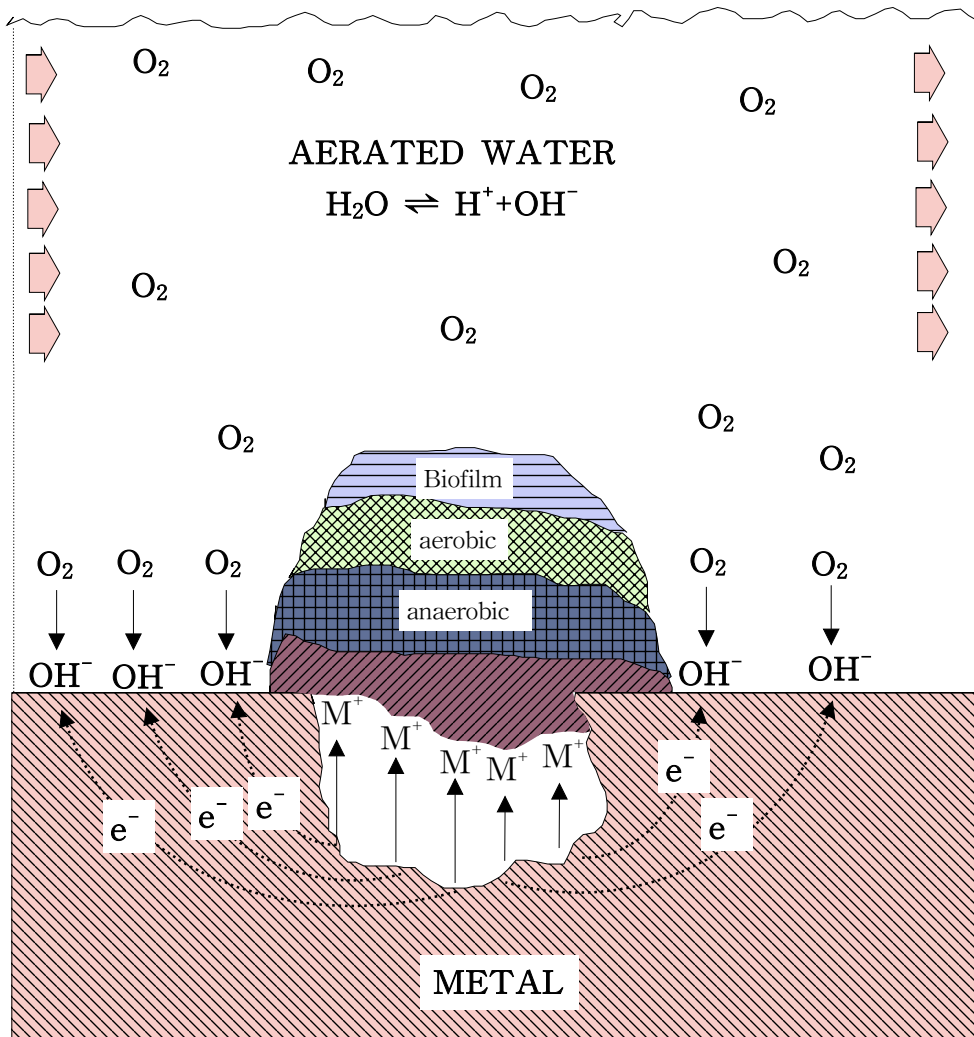


Fig. 2.7 A scheme for MIC(Microbiologically Influenced Corrosion) process.

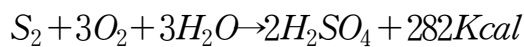
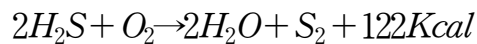
는 박테리아이며 철 박테리아와 유황 박테리아의 2종류가 있다.

1) 철 박테리아(iron bacteria)

이 박테리아의 생활조건은 5~40℃, pH5~8이다. 철강면에서 Fe²⁺가 용출되면 수중의 철 박테리아가 그 용출물에 부착해서 번식하고 이것이 산소와 Fe²⁺를 소비하므로 그 부분이 산소와 이온의 농담전지를 형성하여 양극이 되어 부식된다. 이때 박테리아의 군사가 펠트상의 덩어리로 되어 소위 녹혹을 형성하고 이 녹혹의 내부는 산소가 부족하므로 혐기성 박테리아가 번식하게 되어 부식은 가속된다.

2) 유황 박테리아(sulfur bacteria)

이 박테리아는 용액중의 황화수소를 다음과 같이 산화시킴으로써 얻어지는 에너지에 의해서 번식하는 것이며 최후의 생성물은 황산이다.



유황 박테리아의 생활조건은 10~50℃, pH 2~4이다.

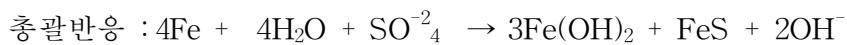
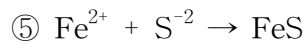
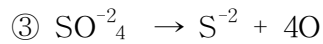
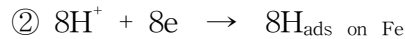
2.6.2 혐기성 박테리아의 부식

혐기성 박테리아는 번식에 산소를 필요로 하지 않을 뿐만 아니라 산소가 없는 곳에서 번식할 수 있는 종류의 박테리아이다.

용존산소가 없는 토 '중에서 Fe가 이상하게 높은 부식속도를 나타내는 경우에는 혐기성 박테리아의 작용 때문이다. 종류에는 황산염 박테리아, 질산염 박테리아 등이 있다.

1) 황산염 환원 박테리아(SRB)

- (1) 이 박테리아는 자연계의 토중에 널리 분포되어 있다. 바다, 하천, 호수 등의 깊은 땅속 혹은 깊은 우물 밑 땅속에도 있으나 사질토, 암반에는 극히 적게 존재한다.
- (2) 이 박테리아는 공기가 전혀 없거나 매우 적은 곳에서 번창하고, 물 또는 흙에 널리 산재해 있다. 그리고 pH5.5~8.5, 온도 30℃정도가 최적의 조건이다. pH 5 이하 또는 9이상, 온도 35℃이상에서는 산소가 많이 용해되어 생활할 수 없다.
- (3) 이 박테리아는 수소 또는 유기물의 존재하에서 황산염을 황화물로 쉽게 환원시킬 수 있는데 강 표면에는 다음과 같은 반응이 촉진된다.



이 반응에서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는 3몰 FeS 는 1몰 생성된다(Fig. 2.8).

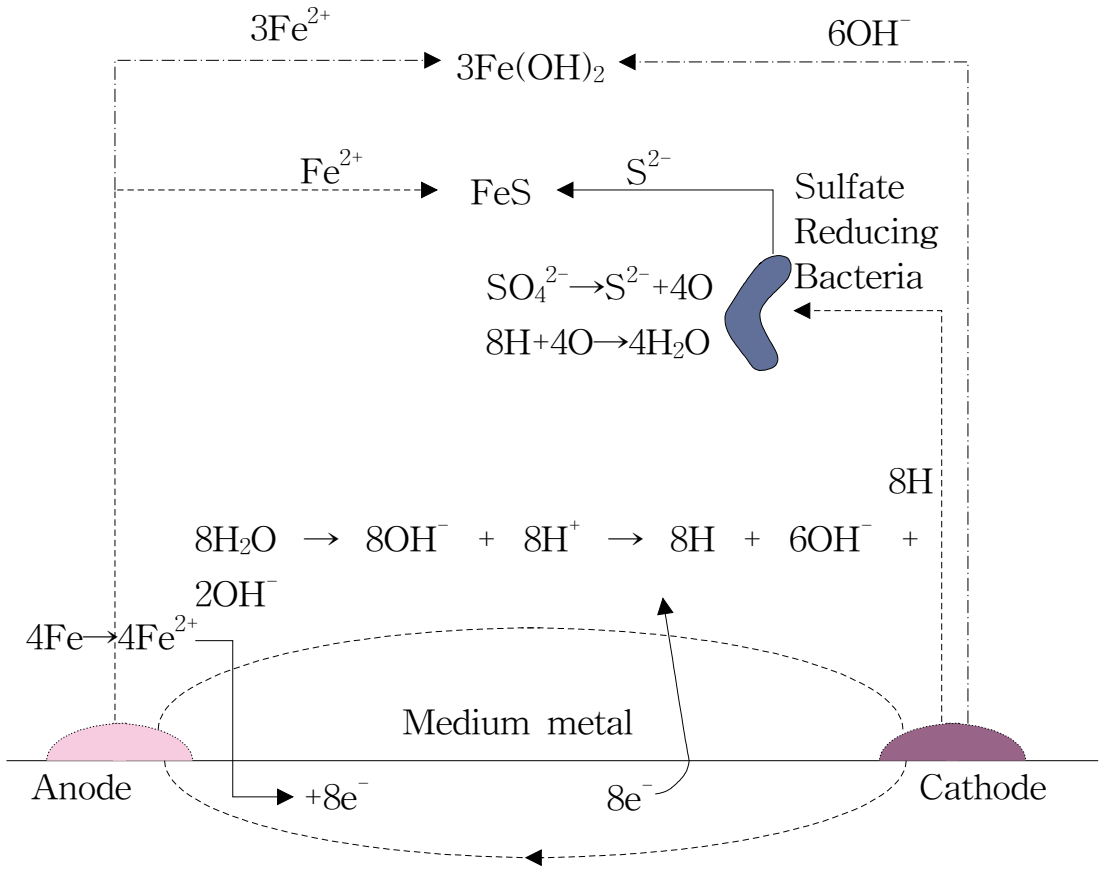


Fig. 2.8 A schematic diagram of MIC by sulfate reducing bacteria.

황산염 환원 박테리아가 존재하고 있는 녹(rust)을 분석해 보면 산화물과 황화물의 비가 대략 3 : 1로 구성되어 있음을 알 수 있다.

- (4) 황산염 환원 박테리아에 의한 부식은 땅속에 묻혀있는 관 등에서 특히 심하고 Al, Zn, Pb 및 그 합금, 스테인레스 강 등에서는 발생하지

않으며 강에서 대단히 부식이 심하다.

- (5) 부식의 억제를 위해서는 살균 또는 산소의 공급이 필요하나 통기를 하여도 박테리아는 존재할 수 있기 때문에 살균이 좋은 방법이다.

(염소 0.5ppm 주입, CrO_4^{2-} 50ppm, 0.2 μm 의 필터 통과)

2.6.3 알루미늄 합금의 미생물 부식

- 1) 제트기 연료에 존재하는 물과 그것에 용해되어 있는 무기염류를 영양원으로 해서 성장하고 번식하는 미생물이 Al합금을 부식시키는 경우이다.
- 2) 제트기 연료유 탱크를 부식시키는 미생물에는 박테리아가 2종 곰팡이가 1종이라고 보고되고 있다.
- 3) 이들 미생물은 연료유 중에 수분이 없으면 번식하지 못하나 대기중의 습기가 응결하여 물기가 있으면 활동을 개시한다. 그리고 공식을 발생시킨다.

2.6.4 일반부식과 미생물부식의 특성비교

일반 부식	미생물 부식
<ol style="list-style-type: none"> 1. 전기화학적 이론에 의해서 부식된다. 2. 일반적으로 용존산소가 많을수록 부식속도가 커지며 용존산소가 없으면 부식되지 않는다. 3. 용액의 온도가 60℃이상 올라가면 부식속도가 증가한다. 4. 부식전위는 시간의 경과와 함께 일반적으로 낮은 전위로 이행한다. 5. 관례적인 방식전위는 -770mV(SCE)이하에서 방식 가능하다. 6. 음극방식을 중단해도 부식속도의 증가 위험은 없다. 7. 인히비타의 첨가에 의해서 부식을 억제할 수 있다. 8. 부식의 형태는 전면부식과 국부 부식이 일어난다. 9. 부식성 환경이 아니면 부식이 발생하지 않는다. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 전기화학적 이론에 의해서 부식된다. 2. 용존산소가 없는 분위기에서도 부식속도가 크다. 3. 용액의 온도가 상승하면 미생물의 멸균에 의해서 부식속도가 감소한다. 4. 부식전위는 biofilm의 형성으로 시간의 경과와 함께 증가한다. 5. 일반 부식의 방식전위보다 더욱 낮은 전위를 유지해야 한다. 6. 음극방식을 연속적으로 하지 않고 중단할 경우 부식속도는 역으로 증가한다. 7. 인히비타의 첨가는 경우에 따라서 미생물의 영양원이 되어 오히려 부식을 촉진하는 경우도 있다. 8. 부식의 형태는 주로 극간부식과 공식이 발생한다. 9. 부식성 환경이 아닌데도 부식이 발생하며 부식속도가 높은 경우가 있다.

2.6.5 각종 금속의 미생물 부식의 특징

1) 철강, 주철

1. 전면 부식
2. 녹혹저부 부식
3. 부식속도가 빠르다.
4. SRB가 존재
5. H₂S 냄새가 난다.
6. 흑색의 생성물이 보인다.

2) 스테인레스강

1. 부식속도가 빠르다.
2. 용접부가 부식하는 가능성이 높다.
3. 전위상승이 감지된다.
4. Biofilm의 부착이 보인다.
5. 균이 존재한다.

3) 동 · 동합금

(1) SRB에 의한 경우

1. 흑색의 부착물
2. 부식부가 동색을 나타낸다.
3. 부착부에 S가 존재한다.
4. 전위가 높게 나타난다.
5. 입계 부식이다.
6. SRB가 존재한다.

7. H₂S 냄새가 난다.

(2) 호기성 세균에 의한 경우

1. 주로 공식 발생
2. 전위가 높게 나타난다.
3. 호기성 세균, 바이로 필름 존재

4) 콘크리트

- (1) 하수관 중에서 미생물(SRB)에 의해서 황화수소 황산생성에 의해서 열화한다.
- (2) 호기성 박테리아에 의해서 생성된 유기산이나 탄산이온에 의해서 열화한다.

2.6.7 미생물 부식의 조사 방법 및 제어방법

1) 발생한 부식이 미생물 부식인가 아니면 일반 부식인가로 구별하는 일은 매우 중요하다. 특히 미생물 부식의 경우 방식제를 첨가한 경우 오히려 미생물의 영양원이 되어 오히려 부식을 촉진할 수도 있다.

2) 조사범위 및 참고사항

- (1) 부식발생부위
- (2) 재료의 특성
- (3) 운전조건
- (4) 환경의 특성 고찰

- (5) 미생물 부식은 반드시 물의 존재하에서 발생
- (6) 미생물은 온도의 영향이 크다. 20~50℃ 최적 조건
- (7) 온도가 낮은 부위에서 높은 부위로 갈수록 부식이 감소한다면 미생물 부식의 가능성이 높다.
- (8) 부식 손상부 관찰 즉 국부 부식, 공식, 극간 부식을 주로 일으킨다.
- (9) 부식 퇴적물의 관찰이 중요하다. (SEM, XRD, EDX 분석)

3) 미생물 부식의 증명

- (1) 환경, 부식특성, 외관, 부식형태, 퇴적물 조사 등을 통해서 그 부식이 미생물 부식이라고 단정하기에는 어려움이 있다.
- (2) 따라서 실험실에서 현지의 조건을 시뮬레이션하여 재현실험이 중요하다.
- (3) 온도를 상온 및 60℃에서 부식 실험하여 부식이 현저하게 저하하면 미생물 부식이라고 단정지을 수 있다.
- (4) 화학 분석 결과와 관련시켜 해석할 필요가 있다. (SEM, EDX, XRD)

2.6.8 미생물 부식의 방지법

1) 살균체의 사용

안전하게 사용할 수 있도록 하기위해 주위의 조건에 따라 사용해야하며 순환계만이 주의해서 사용 할 수 있다. 환경 오염, 인체에 유해한 페놀 화합물, 등의 사용 금지

2) 음극방식 혹은 인히비타의 첨가

양극 또는 음극 인히비타의 첨가하고 음극방식시에는 수소 취화와 스케일 생성 위험이 있다. 따라서 각각의 환경에 따라 알맞은 방식 기준을 가지고 실행하는 것이 중요하다(Table 2.2-2.3참조).

3) 내식성 재료의 선택

4) 비금속 재료의 이용 : 독성, 강도 유무

5) 도장 등 코팅 : 적절한 코팅 선택

Table 2.2 Cathodic protection conditions for MIC.

규격 : 지침	전류밀도 및 전위기준
건설성 토목연구소 전기방식지침	오염해역의 방식전위 : $-0.90(V, SCE)^{*1}$ 방식전류밀도 : 해수중 : $100 \times K (mA/m^2)$ 미생물 환경 : $150 \times K$ 해저토중 : $20 \times K$ (K : 오염의 정도 대해서 1. 2~1. 5)
부식방식협회분과 회보고(1974년)	오염해역의 방식전위밀도 : 해수중 약 $100 (mA/m^2)$ 미생물 환경 : 150 ~ 300 초기치로서 청정해수의 20~50%증가 혹은 그 이상
NACE 규격(미국)	토양중 : $- 0.95V(CSE)^{*2}$
영국 규격 BS	토양중 : $- 0.95V(CSE)^{*2}$
독일 규격 DIN	토양중 : $- 0.95V(CSE)^{*2}$

*1 Saturated Calomel Electrode (포화카르멜전극) 기준

*2 Cupper Sulfate Electrode (포화황산동전극) 기준

Table 2.3 Corrosion control potential of steels.

금속 · 합금	중 합 전 극			
	포화 황산동 (CSE)	포화 카르멜 (SCE)	해수 염화은	아 연
철강 일반환경	-0.85	-0.77	-0.78	+0.25
고장력 (700MPa 이상) SRB번식*	-0.95	-0.87	-0.88	+0.15
하한	-0.85		-0.78	
상한	-1.10		-1.05	

*혐기성의 황산염환원 박테리아가 번식하고 있는 환경

3. 실험 방법

3.1 일반 부식 실험

3.1.1 시험편의 제작

1) 시험편의 종류와 특성

본 연구에 사용된 시험편은 일반적으로 사용되어지고 있는 제어 압연강과 Normalizing강 및 TMCP강 등 3종류를 채택하였으며 Posco에서 제공받아 실험하였다. 시험편의 종류는 아래와 같으며, 시험편의 크기는 Fig. 3.1에 나타낸 바와 같다. 또한, 시험편의 화학적 성분과 기계적 특성에 대해서는 Table 3.1, 3.2에 나타내었다.

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. Mild steel A grade(25t) | 2. Mild steel E grade(20t) |
| 3. Normalized steel AH 36 grade | 4. Normalized steel AH 32 grade |
| 5. TMCP steel EH 36 grade | 6. TMCP steel DH 36 grade |

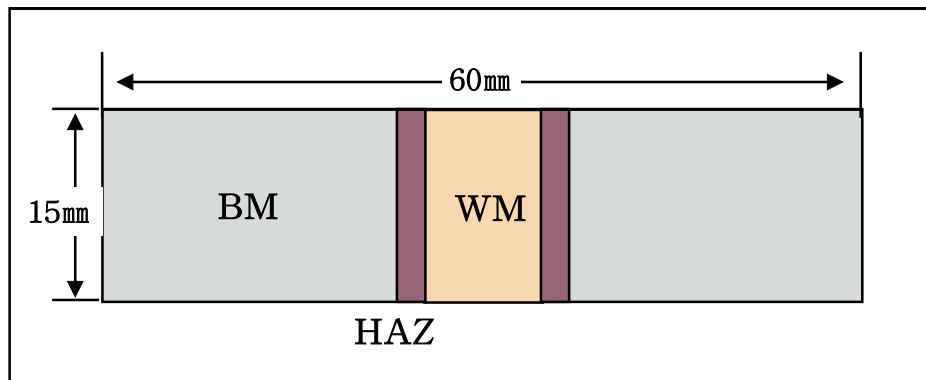


Fig. 3.1 Diagram of specimen for MIC used in this study.

Table 3.1 Chemical composition (wt%) of test metal specimens.

Item	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	V	Nb	Remark
mild steel, A grade	0.144	0.162	0.663	0.014	0.005	0.007	0.024	0.005	-	σ_y : 24kgf/mm ² 이상
mild steel, E grade	0.105	0.178	1.12	0.019	0.005	0.007	0.015	0.003	-	σ_y : 24kgf/mm ² 이상
normalized steel, AH 36 grade	0.110	0.288	1.34	0.011	0.005	0.007	0.011	0.005	-	σ_y : 36kgf/mm ² 이상 σ_{max} : 50~63kgf/mm ²
normalized steel, AH 32 grade	0.136	0.158	1.05	0.013	0.007	0.006	0.010	0.005	-	σ_y : 32kgf/mm ² 이상 σ_{max} : 48~60kgf/mm ²
TMCP steel, EH 36 grade	0.148	0.457	1.46	0.017	0.005	0.009	0.020	0.037	0.028	σ_y : 36kgf/mm ² 이상 σ_{max} : 50~63kgf/mm ²
TMCP steel, DH 36 grade	0.173	0.435	1.49	0.014	0.007	0.016	0.115	0.064	-	σ_y : 36kgf/mm ² 이상 σ_{max} : 50~63kgf/mm ²

Table 3.2 Mechanical properties of test specimens.

No.1 : mild steel, A grade → σ_y : 24kgf/mm² 이상, 일반압연,

No.2 : mild steel, E grade → σ_y : 24kgf/mm² 이상, 일반압연,

충격인성 : -40℃ 27J 이상

No.3 : normalized steel, AH36 → σ_y : 36kgf/mm² 이상,

σ_{max} : 50~63kgf/mm², 충격인성 : 0℃ 34J 이상

No.4 : normalized steel, AH32 → σ_y : 32kgf/mm² 이상,

σ_{max} : 48~60kgf/mm², 충격인성 : -40℃ 34J 이상

No.5 : TMCP steel, EH36 → σ_y : 36kgf/mm² 이상, σ_{max} : 50~63kgf/mm²

충격인성 : -40℃ 34J 이상

No.6 : TMCP steel, DH36 → σ_y : 36kgf/mm² 이상, σ_{max} : 50~63kgf/mm²

충격인성 : -20℃ 34J 이상

2) 시험편의 제작 방법

부식측정을 위한 시험편은 3.1.1의 1)에서 설명한 종류에 대하여 용접한 재료를 모재부(Base metal part : BM part), 용접부(Welding metal part : BM part) 및 열영향부(Heat affected zone : HAZ part)로 각각 나누어 제작하였다. 시험편의 제작을 위해서 우선 용접한 재료를 길이 6cm, 폭 1.5cm로 절취한 것을 에머리 페이퍼를 사용하여 #2000번까지 연마한 후 나이탈 애칭을 통하여 모재부, 용접부, 열영향부의 각 부위를 찾아내었다. 그 후 찾아낸 각 부위의 노출 면적을 1cm²로 하고 나머지 부분에 대해 에폭시로 절연, 동선을 연결하여 시험편을 제작하였다. Fig. 3.2는 부식전위 측정부위의 상세도를 나타내고 있다.

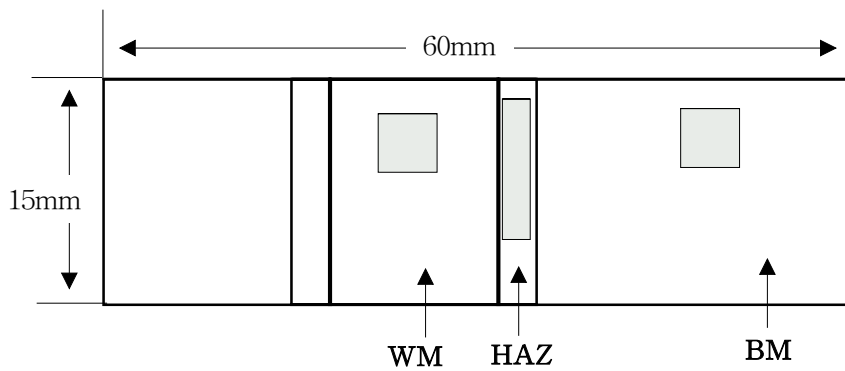


Fig. 3.2 Position on the test specimen for measuring of hardness and corrosion potential test.

3.1.2 부식 실험 방법

1) 부식전위 측정

부식전위를 측정하기 위하여 각 종류의 시험편을 모재부(BM part), 용착부(WM part) 및 열영향부(HAZ part)로 나누어 실험하였다. 그리고 노출 면적 1cm^2 의 부식 전위 시험편을 아세톤에 탈지하여 천연해수용액이 담긴 2ℓ 의 비이커에 침지한 후 침지시간에 따른 부식전위의 변화를 각 부위별(BM, HAZ, WM)로 Multimeter(모델명: 9902A)와 SCE전극을 이용하여 420분 동안 측정하였다. 또한 Na_2SO_4 용액에서도 천연해수용액에서와 마찬가지로 같은 실험방법으로 부식전위를 측정하였다. Photo. 3.1, 2는 천연해수용액 분위기와 0.5M 의 Na_2SO_4 용액에서의 부식전위 측정 장치 실험 사진을 나타낸 것이다. 또한 Fig. 3.3은 부식전위 실험 장치의 개념도를 보인다.

2) 갈바닉 전류 측정

갈바닉 전류 측정 시험편은 HAZ부를 제외한 모재부와 용착부를 제작하였다. 먼저 모재부와 용착부 모두 노출면적을 1cm^2 로 한 면적비 1:1의 시험편과 모재부의 노출면적을 10cm^2 로 하고 용착부의 노출면적을 1cm^2 로 하여 노출면적비를 10:1로 한 시험편의 두 종류를 제작하였다. 이렇게 제작한 각 시험편의 BM부를 음극(\ominus :검은 색), WM부를 양극(\oplus :붉은 색)으로 가정하여 2ℓ 의 천연 해수용액이 담긴 비이커에 침지, Multimeter(모델명: 9902A)를 사용하여 양극을 연결 침지시간의 변화에 따른 양단간 흐르는 갈바닉 전류의 변화를 720분 동안 측정하였다. 또한 BM부와 WM부의 면적비를 10:1로 한 갈바닉 실험 역시 같은 방법으로 행하였다. Photo 3.3는 갈바닉 전류 실험의 시험편(노출면적비 BM:WM=10:1) 사진이며 Photo. 3.4은 갈바닉 전류 실험 전경이다. 그리고 Fig. 3.4는 갈바닉 전류 측정 장치의 나타낸 것이다.

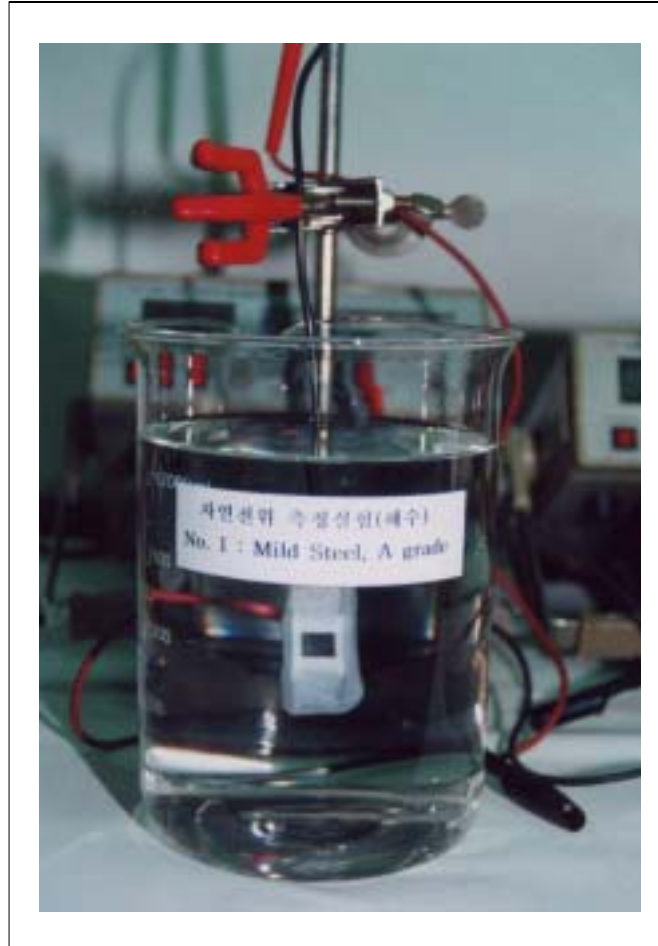


Photo. 3.1 Photograph of corrosion potential measurement test
in sea water.



Photo. 3.2 Photograph of corrosion potential measurement test in Na_2SO_4 solution(0.5M).

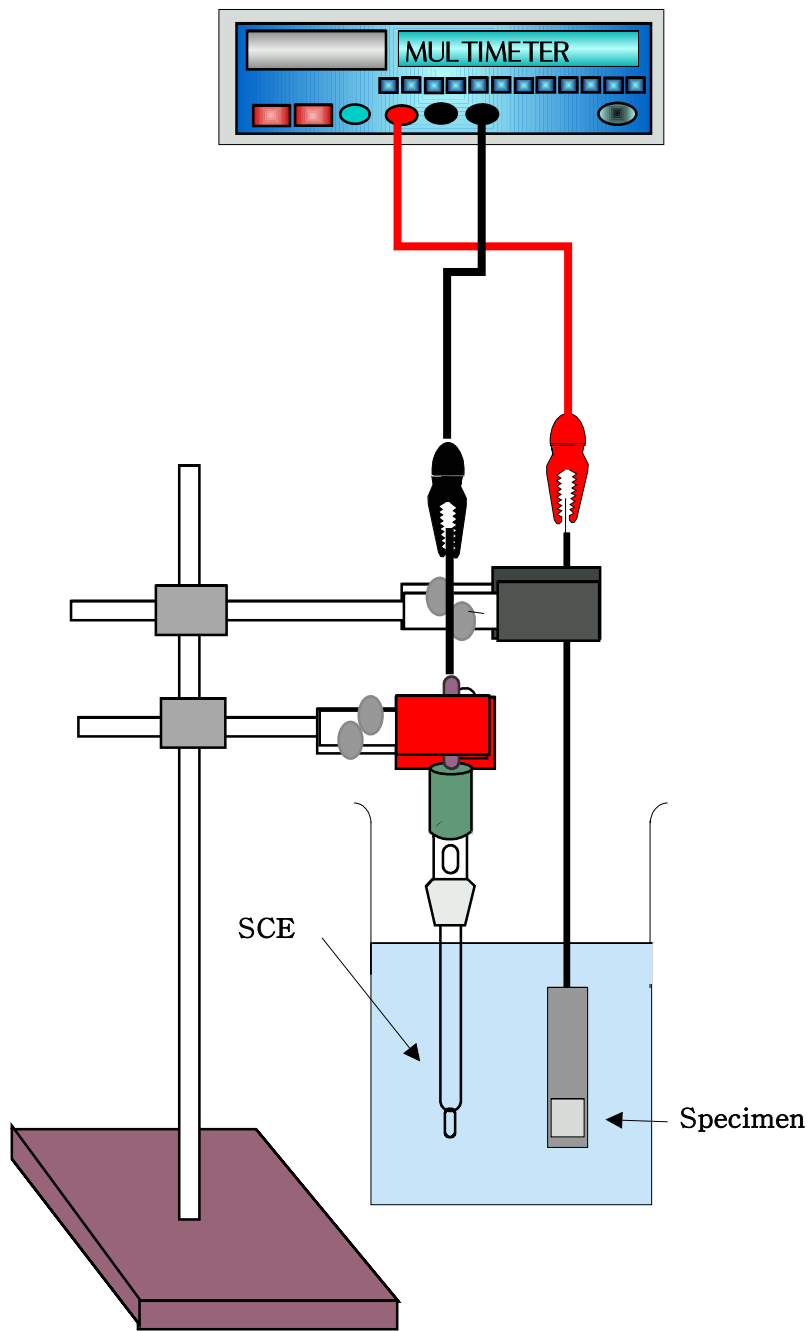


Fig. 3.3 Schematic diagram of corrosion potential measurement test.

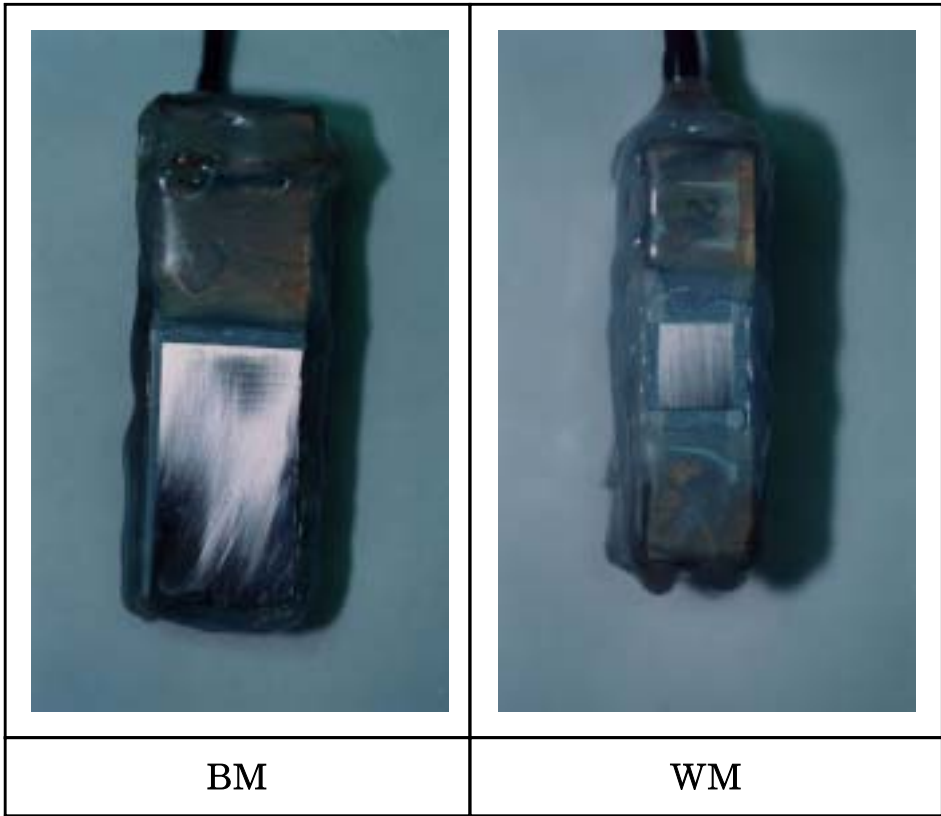


Photo. 3.3 Photograph of galvanic current test specimen.

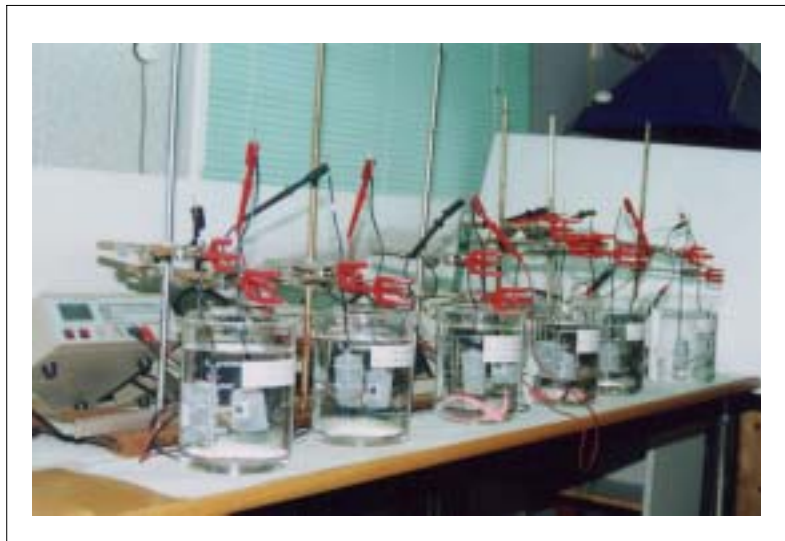


Photo. 3.4 Photograph of galvanic current measurement test.

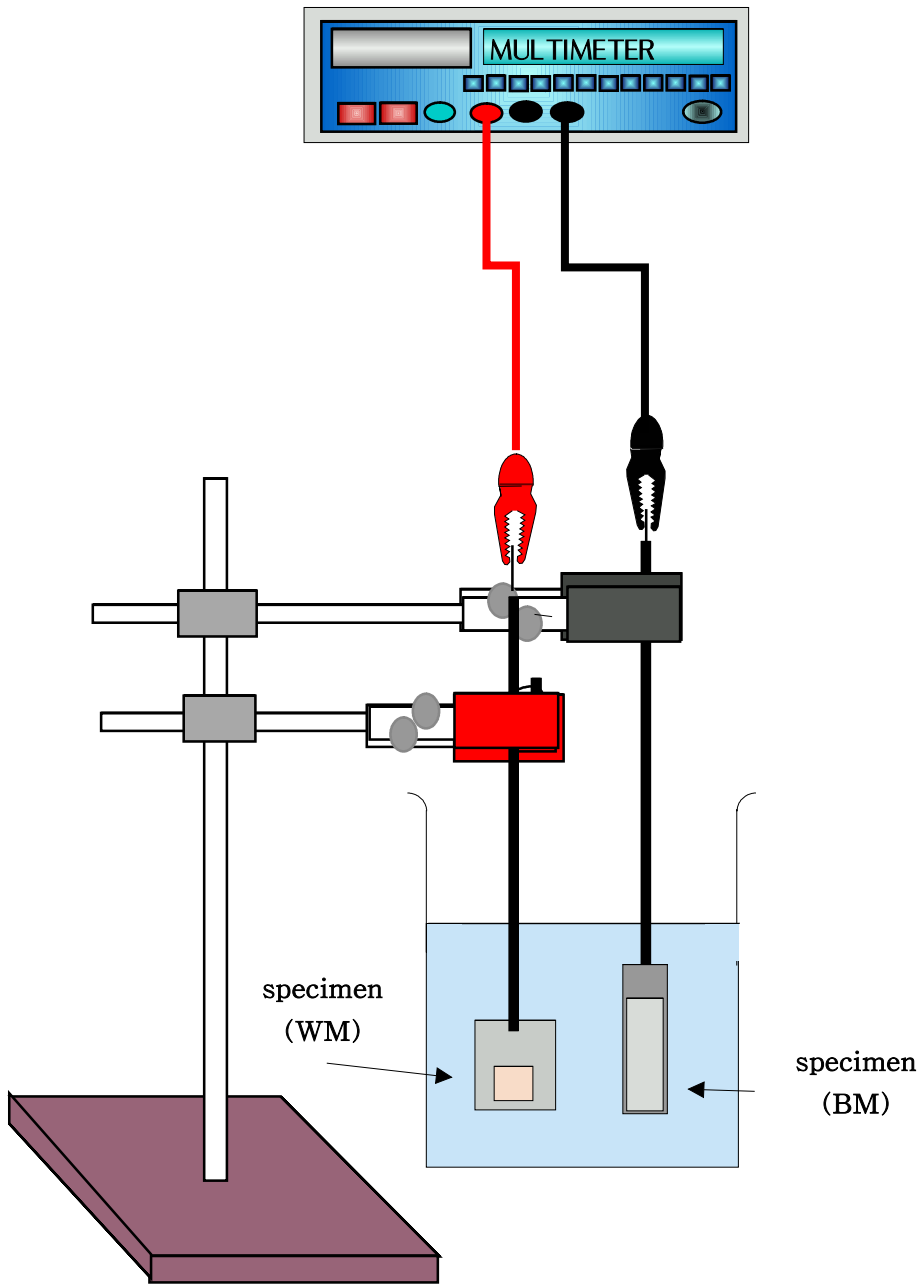


Fig. 3.4 Schematic diagram of galvanic current test.

3) 분극 측정

분극 곡선 측정 시험편은 부식전위 측정 시험편과 같이 길이 6cm, 폭 1.5cm이었으며 시험편을 에머리 페이퍼를 사용하여 #2000번까지 연마한 후 나이탈 애칭을 통하여 각 부위를 찾아냈으며 각 부위별 노출 면적은 1cm²으로 하였다. 그리고 시험편에 동선을 연결하고 그 연결부는 전도액을 발라 전도도를 좋게 하였으며 노출 면적을 제외한 나머지 부분은 에폭시로 절연하였다. 이 시험편을 천연해수용액에 침지하여 Gamry사의 CMS 100 분극시험장치를 사용하여 안정화 시간을 1시간을 준 뒤 개로 전위 -0.5mV~1.5mV 구간에서 scan rate 1mV/sec 의 속도로 선형분극법(Linear Polarization Method)에 의해 분극저항(Rp), 부식전위(Ecorr), 부식전류밀도(icorr)를 구해 비교·검토하였다. 이 때 사용한 Count Electrode는 백금(Pt)을 이용하였으며 사용된 기준전극(Reference)은 포화카르멜(SCE : Saturated Calomel Electrode)전극이다.

그리고 Photo 3.5는 분극 측정하는 실제의 사진을 보여주고 있으며 분극 실험 장치의 개념도는 Fig. 3.5에 나타내었다.

3.1.3 일반 부식 용액

일반 부식 용액으로서 천연 해수와 Na₂SO₄용액을 준비하고, 천연 해수는 그대로 사용하되 Na₂SO₄용액은 본 연구에서 실험한 미생물이 SRB이기에 SO₄⁻²가 강에 미치는 영향을 고찰하기 위해 사용하였으며 대기 부식의 관점에서 적절히 농도(0.5M)를 조절하였다. 그리고 천연 해수와 Na₂SO₄용액에 각 시험편을 침지하여 침지 시간의 변화에 따른 부식전위의 차이를 실험하였다.

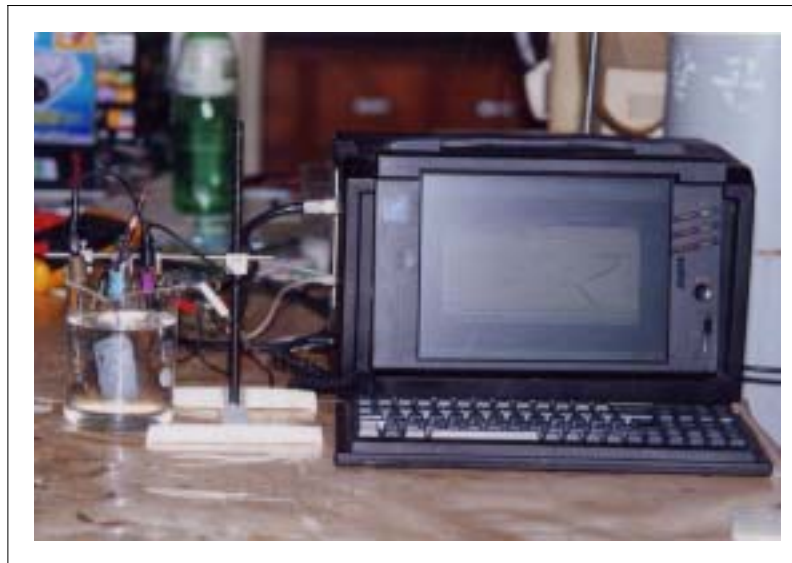


Photo. 3.5 Photograph of polarization curve measurement test.

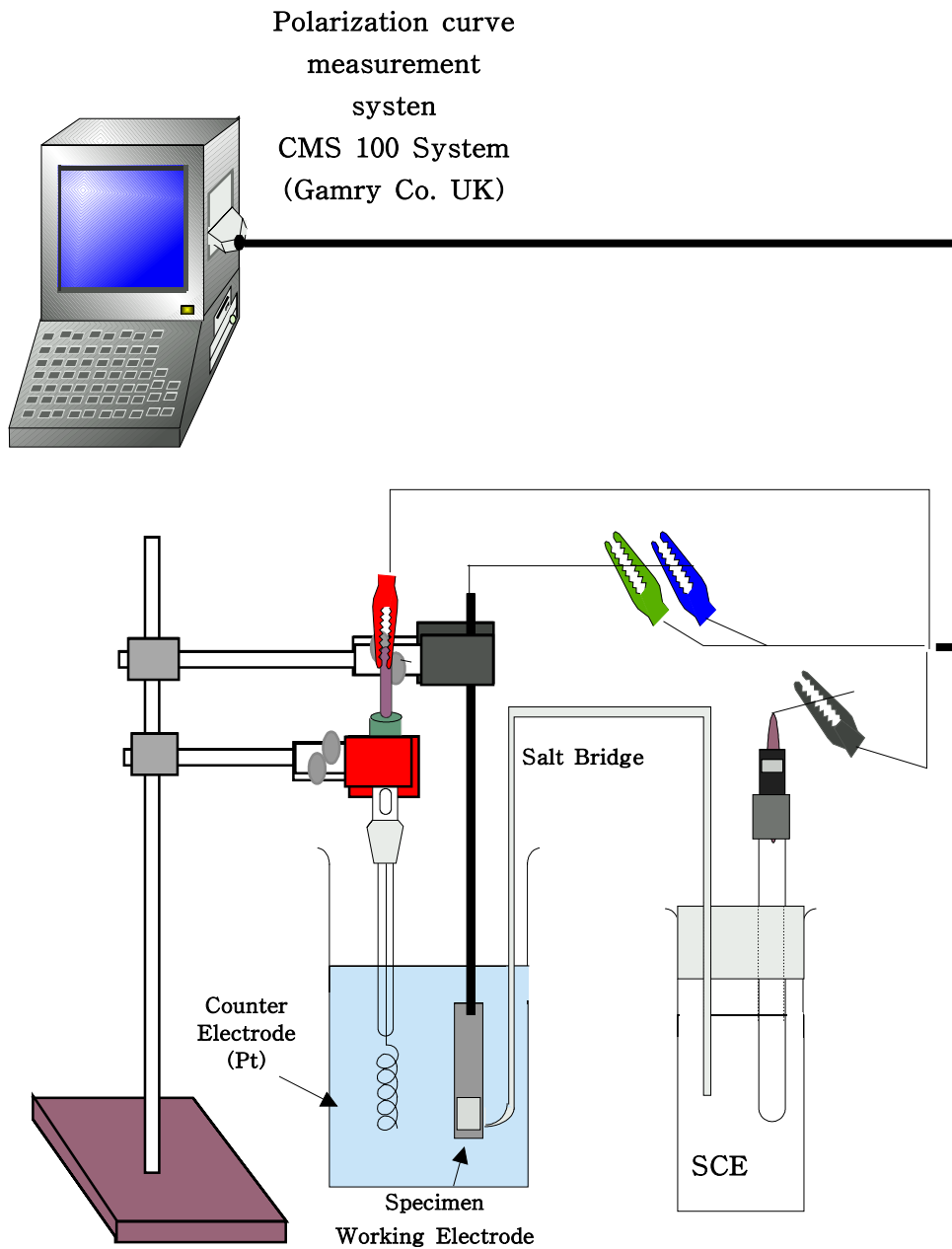


Fig. 3.5 Schematic diagram of polarization experimental apparatus.

3.2 미생물 부식 실험

미생물 부식 실험은 최근까지 국내에서 실험한 연구 결과가 거의 없는 실정이며 선진국 등지에서 부식전위의 변화와 표면 사진 등으로 미생물 부식의 존재유무를 검증하고 있는 실정이다. 따라서, 처음으로 시도된 미생물 부식 실험에서 황산염 환원박테리아(SRB: Sulfate Reducing Bacteria)의 최적 배양조건을 위한 액체 배지의 조성과 성분함량 배율의 조정은 쉬운 일이 아니었으며 장시간의 시간이 소요되었다. 몇 번의 시행착오 끝에 배양을 빨리 할 수 있는 최적조건을 구하였으나 부식 시험편을 실험할 수 있는 밀폐된 부식 셀의 제작에 어려움이 따랐다. 그 뒤 겨우 특수 제작된 플라스틱 뚜껑으로 밀폐된 부식 셀을 만들었다. 그리고 실험에 사용된 SRB는 *Desulfovibrio gigas*와 원유에서 배양한 균주를 사용하였다.

3.2.1 미생물 부식의 시험편 제작 및 방법

1) 시험편 및 부식 Cell 제작과 실험 방법

미생물 부식 시험편은 일반부식의 분극 시험편과 동일하게 제작한 용착부를 사용하였으며 다른 생물의 오염을 방지하기 위해 70% 에탄올에 2시간동안 시험편을 침지시키고 Clean bench에서 12시간 동안 자외선 살균 후 침지하였다. 500ml의 비이커에 300ml의 액체 배지액을 침전시키고 SRB균주를 30ml 주입시킨 후 뚜껑 상부에 질소 주입 입구와 출구 및 시험편과 부식전위 측정용 기준전극 염교 삽입구를 만든 특수 제작된 플라스틱 뚜껑으로 밀봉하고 질소가스(N_2)를 유입시켜 산소를 탈기, 혐기성 분위기를 만들어 SRB가 활동할 수 있는 조건을 만들었다.

2) SRB 배양

Desulfovibrio gigas KCTC No. 2483과 *Desulfovibrio vulgaris* KCTC No. 1910는 한국생명공학연구소에서 균주를 powder 상태로 분양받았고 배지 선택은 1996년판 KCTC(Korea Collection for Type Cultures)에서 발생한 Catalogue of Strains를 참고하여 Postgate's No. 2배지로 선정하였다. 배양은 우선 NO. 2 고체 및 액체배지를 만들고 백금이를 powder에 묻혀 접종하였다(배양시 혐기성 상태를 유지하기 위하여 질소 가스 사용:Photo. 3.6 참조). 원유에서 추출한 것은 원유 시료에서 배양액의 1%, 2.5% 및 5%의 농도로 농화배양하여 두 종의 순수 균주를 분리하였다. Photo. 3.7은 Incubator에서 26℃의 온도를 유지, 원유 시료로부터 SRB를 농화배양하는 모습이다.

3) 사용된 SRB 액체 배지의 제작 및 SRB 균주

본 실험에 사용된 SRB균주는 일차적으로 생명과학연구소 유전자원센터에서 구입한 *Desulfovibrio gigas*균주(KCTC NO.2483)이며 2차적으로 원유 sample에서 농화배양방법으로 분리·추출한 SRB균주를 이용하였다. 균주 보관은 15~20% Glycerol이 첨가된 SRB배지에서 -70℃로 보관하면서 이용하였다.

그리고 액체 배지는 기초 배지와 완전 배지의 2단계로 만들었으며 먼저 기초 배지액을 만든 다음 Sodium thioglycollate ($C_2H_3O_2SNa$) 100(mg/ℓ)와 Sodium ascorbate ($C_6H_7NaO_6$) 100(mg/ℓ) 그리고 $FeSO_4$ 500(mg/ℓ)을 주입하여 완전 배지액을 만들었다. 그리고 1M의 NaOH를 사용하여 PH를 7.8로 조정하였으며 121℃에서 20분간 습윤 멸균하였다. 기초배지의 액조성은 Table 3.3과 같다.



Photo. 3.6 Anaerobic growth chamber for SRB used for MIC test.

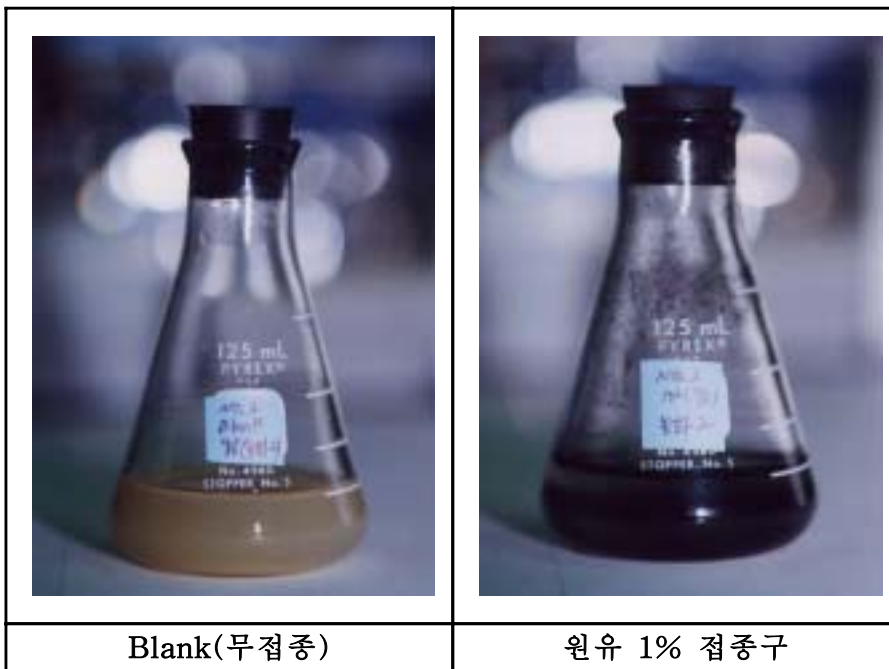
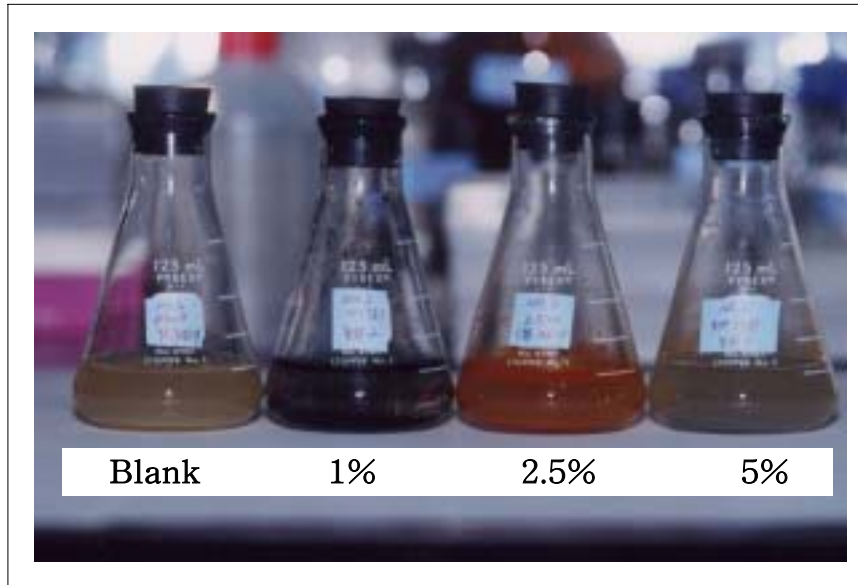


Photo. 3.7 Photograph of enrichment cultures of SRB used in this study.

Table 3.3 Chemical composition of basal medium solution for SRB growth.

Item	Quantity
K ₂ HPO ₄	0.5 (g/ℓ)
NH ₄ Cl	1.0 (g/ℓ)
Na ₂ SO ₄	1.0 (g/ℓ)
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.1 (g/ℓ)
CH ₃ CH(OH)COONa (Sodium lactate (50%))	7.0 (mg/ℓ)
Yeast extract	1.0 (g/ℓ)

4) 부식 전위 측정

SRB 균주 유무에 따른 부식전위의 변화를 측정하기 위하여 SRB 균주 주입액과 무주입액으로 구분하고 6종류의 강에 대해서 각각 부식전위의 시간적 변화를 43일 동안 하루 한차례 측정하였다. 측정 후에 질소가스를 주입하여 침입된 산소를 탈기하였고 기준전극의 염교에 의해서 SRB 균의 오염을 막기 위해서 SRB 배지액과 무주입액을 구분하여 각각의 염교를 사용하였다. 부식 측정 장치와 부식 셀을 Fig. 3.6에 나타내었고 Photo. 3.8은 SRB를 첨가한 경우와 그렇지 않은 경우의 부식전위 측정 모습이다.

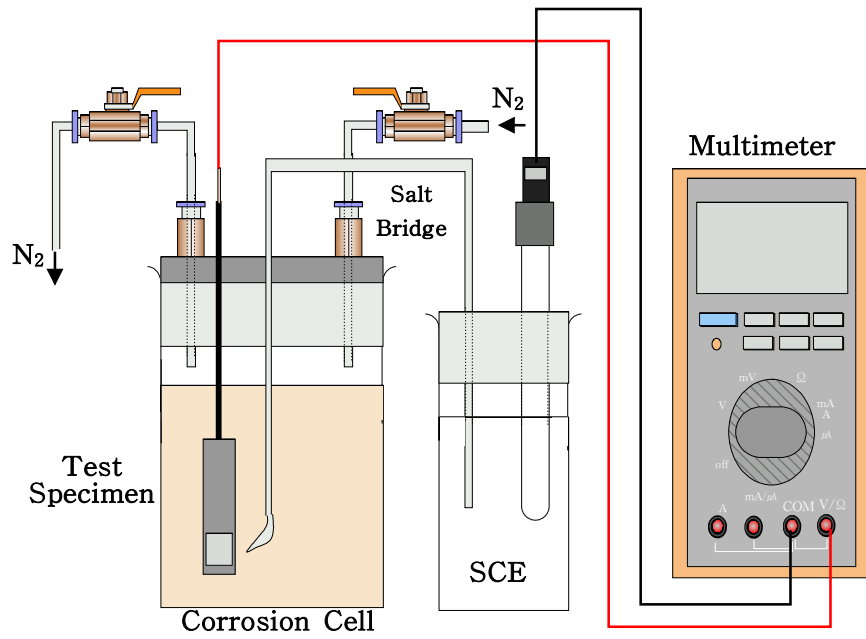


Fig. 3.6 Schematic diagram of experimental apparatus for MIC experiment.



(A)



(B)

Photo. 3.8 Photograph of corrosion potential measurement.

A : *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483 inoculated.

B : No inoculation of SRB.

5) SRB의 확인 실험

황산염 환원 박테리아의 확인은 균의 발육에 따라서 생성된 황화수소가 액체 배지액에 침지한 시험편의 철과 반응하여 황화철의 흑색침전이 생기는 유무에 의하여 판별한다. 액체 배지의 색깔이 검게 변하고 흑색 침전물이 형성되면 황산염 환원 박테리아가 활동하고 있는 것으로 확인할 수 있다(Photo. 3.9)

6) 부식속도 측정

부식전위를 43일 측정 후 최종적으로 분극곡선을 측정하여 부식속도를 구하였다. 오랜시 간을 침지한 후이므로 안정화 시간을 5분을 주고 Gamry사의 CMS 100 분극시험장치를 사용하여 개로 전위 $-0.5\text{mV} \sim 1.5\text{mV}$ 구간에서 scan rate $1\text{mV}/\text{sec}$ 의 속도로 선형분극법(Linear Polarization Method)에 의해 분극저항(R_p), 부식전위(E_{corr}), 부식전류밀도(i_{corr})를 구해 비교·검토하였다. 이 때 사용한 Count Electrode는 백금(Pt)을 이용하였으며 사용된 Reference는 SCE전극이다. Fig. 3.7은 분극곡선 측정 실험 개념도이다.

7) 표면 사진 촬영

시험편의 표면을 그대로 건조 혹은 표면을 샌드 페이퍼 #1000까지 연마한 후 아세톤 탈지시켜 고배율 확대 사진과 SEM 사진을 통하여 SRB가 부식에 미치는 영향과 SRB균을 측정하여 촬영하였다.



(A)



(B)

Photo. 3.9 Corrosion potential measurement cell after 40 days.

A : No inoculation of SRB.

B : *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483 inoculated.

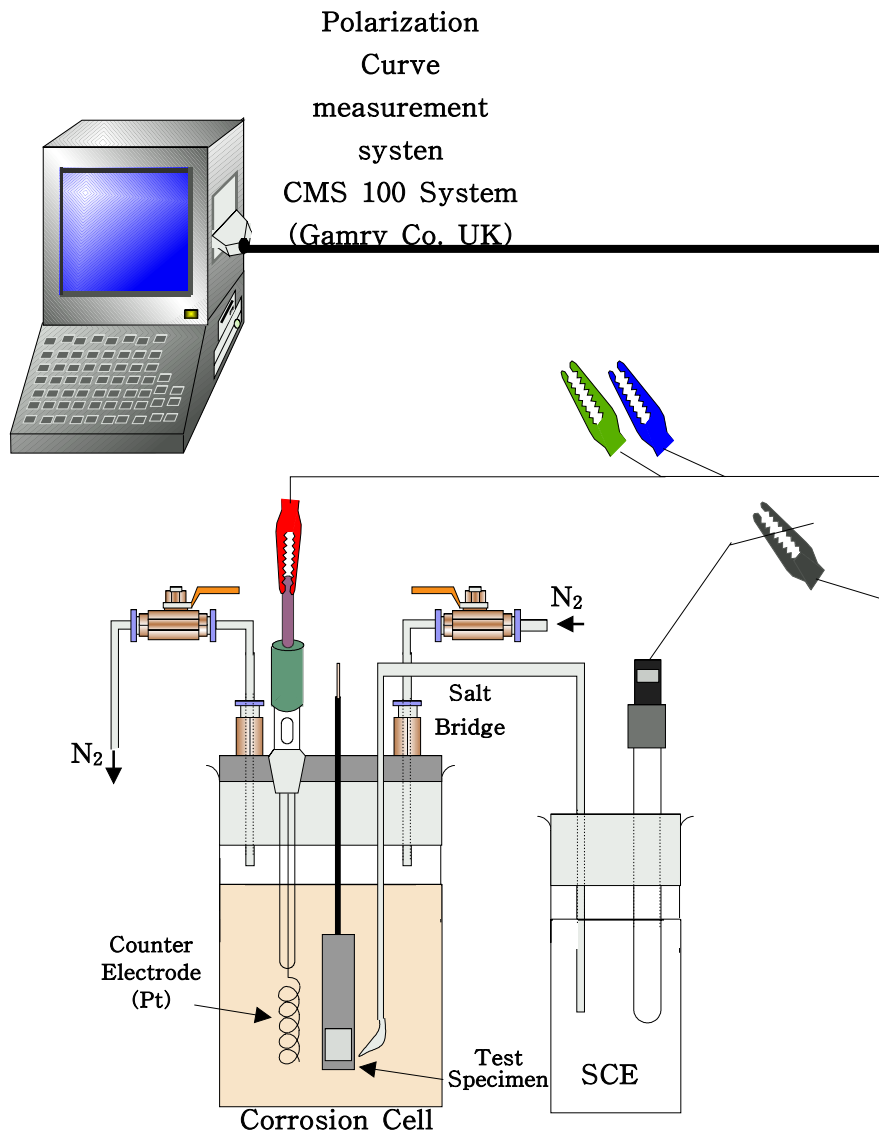


Fig. 3.7 A schematic diagram of polarization experimental apparatus.

4. 일반 부식에 관한 실험 결과 및 고찰

4.1 천연해수에서의 부식특성 비교 · 고찰

4.1.1 부식전위 특성 및 고찰

천연해수에서의 부식 실험에 사용된 시험편과 방법은 앞절에서 설명하였다. 각 시험편의 부위별(BM, WM, HAZ) 침지 시간의 변화에 따른 부식전위 측정의 결과를 Table 4.1에 나타내었으며 Fig. 4.1, 2, 3은 Table 4.1의 데이터 값을 모재부(BM part), 용착부(WM part), 열영향부(HAZ part) 순으로 부식전위를 나타낸 그래프이다.

Fig. 4.1에서 알 수 있듯이 침지 시간의 시간적 변화에 따라 부식전위는 점차 비(卑)방향으로 이행하고 있었으며 침지 360분 후부터는 다시 귀(貴)방향으로 이행하고 있음을 알 수 있다. 6가지 시험편 전부의 부식전위가 다시 귀(貴)방향으로 이행하는 것은 노출된 시험편의 표면에 부식생성물 또는 부동태 피막이 형성되어 내식성이 증가하는 것에 기인하는 것으로 사료된다. 그리고 Fig 4.1에서 TMCP강의 경우 모재부에서는 다른 강 종에 비해서 비교적 부식전위가 낮은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

그리고 Fig. 4.2에서 WM부의 침지 시간에 따른 부식전위의 변화를 나타내고 있다. WM부에서도 BM부와 마찬가지로 침지 초기에는 전위가 급격하게 비(卑)한 방향으로 이행하였다가 침지 300분까지 그 비한 부식전위를 유지하고 침지 360분 후부터는 다시 귀(貴)방향으로 이행하는 변화 양상을 나타내고 있음을 알 수 있으며 Mild A grade강이 가장 낮은 부식전위의 변화를 보여주고 있음을 알 수 있다(침지 300분까지).

Table 4.1 Corrosion potential of various metals in natural sea water.

1. Mild steel A grade(25t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-569	-633	-550
30	-650	-754	-624
60	-686	-763	-649
120	-700	-760	-654
180	-715	-767	-664
240	-716	-769	-670
300	-719	-764	-673
360	-728	-701	-674
420	-644	-667	-674

2. Mild Steel E Grade(20t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-571	-591	-535
30	-615	-664	-590
60	-628	-701	-632
120	-730	-734	-670
180	-735	-749	-720
240	-729	-746	-740
300	-727	-748	-741
360	-733	-690	-748
420	-655	-656	-743

Table 4.1 Continued

3. Normalized Steel AH 36 Grade(20t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-619	-581	-565
30	-690	-719	-617
60	-714	-731	-657
120	-740	-752	-706
180	-737	-754	-714
240	-749	-752	-719
300	-757	-751	-727
360	-755	-673	-733
420	-673	-640	-739

4. Normalized Steel AH 32 Grade(15t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-601	-649	-542
30	-711	-726	-594
60	-720	-741	-644
120	-720	-748	-684
180	-692	-746	-705
240	-702	-754	-714
300	-717	-758	-721
360	-730	-693	-725
420	-644	-653	-727

Table 4.1 Continued

5. TMCP Steel EH 36 Grade(34t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-619	-581	-565
30	-690	-719	-617
60	-714	-731	-657
120	-740	-752	-706
180	-737	-754	-714
240	-749	-752	-719
300	-757	-751	-727
360	-755	-673	-733
420	-673	-640	-739

6. TMCP Steel DH 36 Grade(25t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-575	-616	-543
30	-698	-738	-597
60	-733	-746	-645
120	-741	-753	-667
180	-760	-750	-672
240	-754	-755	-694
300	-749	-768	-703
360	-661	-704	-711
420	-666	-662	-720

한편 Fig. 4.3에서는 HAZ부의 부식전위변화를 나타내고 있다. Fig. 4.1과 4.2와는 다르게 침지 초기에는 전위가 비한 방향으로 이행하다가 약 120분 경과 후 안정됨을 알 수 있다. Fig. 4.3에서 알 수 있듯이 Mild A grade강이 가장 귀한 전위값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이처럼 부식전위의 시간적 변화만으로는 어디까지나 정성적인 경향이며 부식전위가 귀한 값을 나타낸다고 해서 반듯이 부식속도가 감소하여 내식성이 증대하는 것은 아니며 부식특성의 정량적 평가는 어려운 것으로 사료된다. 따라서 분극 곡선에 의한 분극 저항과 부식전류밀도값을 산출한 정량적인 데이터가 필요할 것으로 사료된다.

4.1.2 갈바닉 부식 특성 및 고찰

부식전위 실험으로는 정량적이 실험 결과를 얻을 수 없으므로 용접부의 용착부와 모재부 사이의 갈바닉 부식 실험을 통해서 용접부의 내식성 평가와 함께 각 강종의 상대적인 평가가 가능하리라 기대된다.

Table 4.2는 각 강의 WM부와 BM부의 노출 면적비를 1:1로 하고 WM부를 음극, BM부를 양극으로 하여 Multimeter로 연결하였을 경우 WM부와 BM사이에 흐르는 갈바닉 전류를 측정된 결과이다. 그리고 이들의 결과를 Fig. 4.4의 그래프로 나타내었다. Table 4.2과 Fig. 4.4에서 알 수 있듯이 통전 720분 후에 Normalized AH 36강과 Mild E grade강은 플러스 전류가 흘렀으나 나머지 강들은 반대로 마이너스 전류가 흘렀음을 알 수 있다. 이것은 Normalized AH 36강과 Mild E grade강의 WM부가 BM부에 비해 귀(貴)전위를 나타내어 내식성이 우수한 것을 알 수 있었다.

Table 4.2 Galvanic test in natural sea water solution(BM:WM=1:1).

Time (min)	Flowing Current(μA)					
	Mild Steel A grade	Mild Steel E grade	Normalized Steel AH 36 grade	Normalized Steel AH 32 grade	TMCP, EH 36 grade	TMCP, DH 36 grade
0	-24.93	-15.96	-2.3	-15.64	-6.39	8.43
5	-19.62	-5.3	1.87	-12.48	-4.31	15.74
30	-20.5	6.89	25.12	-4.7	-3.84	-0.39
60	-5.61	4.01	10.8	-1.62	2.4	0.38
120	-6.19	1.03	2.81	-5.59	0.03	-3.7
180	-7.64	-1.6	1.68	-5.21	-5.64	-4.59
240	-6.04	-0.4	4.44	-3.79	-4.81	0.29
300	-5.55	0.6	5.96	-3.4	-3.94	-1.34
360	-8.12	-0.55	7.31	-3.08	-3.2	-2.05
420	-6.8	-1.21	7.22	-3.05	-4.37	-1.01
480	-5.14	-2.54	8.76	-2.75	-2	-1.78
540	-7.04	-0.99	7.06	-2.98	0.4	-1.18
600	-7.58	-1.53	6.46	-2.63	-0.08	-0.69
660	-4.07	-0.78	3.48	-4.61	-0.7	-1.64
720	-4.07	1.43	5.41	-2.78	-2.36	-1.91

한편, BM부와 WM부의 노출 면적비를 10:1로 하였을 경우에는 Table

4.3와 Fig. 4.5에서 알 수 있듯이 모두 플러스 전류가 흘러 WM부가 BM 부보다 상대적으로 높은 전위를 가지고 있음을 알 수 있었고 특히 Normalized AH 32 grade강과 TMCP DH 36 grade강 및 TMCP EH 36 grade강의 갈바닉 전류가 다른 강에 비하여 큰 것을 알 수 있었다.

갈바닉 부식 실험의 결과를 볼 때 TMCP강종은 다른 강에 비해서 WM부가 BM부에 비해서 귀(貴)전위를 나타내며 내식성이 우수하다는 사실을 알 수 있다고 사료된다.

4.1.3 분극 실험 결과 및 고찰

한편, 부식특성의 정량적 상대평가를 위해서 분극 곡선에 의한 부식속도 즉 부식전류밀도를 측정하는 것이 더욱 의미있는 평가라고 사료되어 부식전류밀도를 측정하였다.

Fig. 4.6은 Mild강과 TMCP강의 BM부를 분극실험장치로 실험하여 비교한 그래프이다. 분극 곡선에서는 그래프가 위, 또는 오른쪽으로 갈수록 부식속도가 증가하는데 Fig. 4.6에서는 Mild steel E grade가 높은 부식전류밀도를 나타내고있음을 알 수 있었다. Fig. 4.7은 Normalized강과 TMCP강의 BM부 분극곡선을 비교한 것이다. Fig. 4.7에서 Normalized Steel AH 36 grade가 외형상 부식전위가 약간 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 4.8은 Mild강과 TMCP강의 WM부를 분극실험장치로 실험하여 비교한 그래프이다. Mild강과 TMCP강 모두 거의 같은 곡선을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 4.9는 Normalized강과 TMCP강의 WM부 분극곡선을 나타낸 것이다. 상기의 분극곡선의 형태는 외형적으로 거의 비슷

Table 4.3 Galvanic test in natural sea water solution(BM:WM=10:1).

Time (min)	Flowing Current(μ A)					
	Mild Steel A grade	Mild Steel E grade	Normalized Steel AH 36 grade	Normalized Steel AH 32 grade	TMCP, EH, 36 grade	TMCP, DH, 36 grade
0	-	-	-	-	-	-
5	-72	-76.89	-57.4	-30	-17.81	-45.8
30	-13.66	7.28	-18.04	25.05	-7.8	56.41
60	6.1	27.54	13.37	34.85	22.29	47.52
120	6.52	22.55	16.19	35.65	25.38	37.51
180	14.36	17.63	17.51	38.96	27.34	33.7
240	10.33	18.24	18.56	36.66	24.89	32.04
300	7	10.83	17.21	26.37	13.73	29.78
360	4.46	16.4	14.69	27.53	11.6	23.65
420	5.62	12.92	15.74	26.92	17.82	28.82
480	5.22	14.28	16.84	26.59	12.12	23.83
540	5.56	16.19	15.3	26.8	17.52	22.23
600	5.64	14.85	14.44	26.9	15.39	23.41
660	7.48	13.74	15.09	30.28	21.27	24.5
720	6.92	13.7	13.45	28.5	18.93	24.74

한 양상을 띄고 있음을 알 수 있으며 이들 분극 곡선의 외형적인 형태만으로는 부식속도의 상대적 평가는 어려운 것으로 사료된다. 따라서 이들의 분극곡선을 이용하여 Gamry사의 CMS 100 System을 이용

Stern-Geary식에 의해서 부식전류밀도를 측정하고 이들의 값을 Table 4.4에 정리하였다. 동시에 Table 4.4의 값을 Fig. 4.10에 그래프로 나타내어 보다 쉽게 부식 특성을 알 수 있게 하였다. Table 4.4 및 Fig. 4.10의 결과에서 알 수 있듯이 Mild A grade강과 TMCP DH 36 grade강을 제외한 모든 강은 WM부가 BM부에 비해서 부식전류밀도가 적은 즉 내식성이 우수하다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 Mild E grade강과 Normalized AH 36 grade강 및 TMCP DH 36 grade강은 다른 강에 비해서 부식전류밀도가 다소 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4.2 Na₂SO₄ 용액에서의 부식 특성 비교 · 고찰

Na₂SO₄용액에서는 천연해수용액보다 SO₄⁻²가 강의 부식 특성에 미치는 영향을 고찰하는 것이 주목적이다. SO₄⁻²은 SRB(Sulphide Reducing Bacteria)에 의해서 S⁻²로 전리되어 Fe²⁺와 반응하여 FeS로 되어 미생물 부식을 촉진하기 때문이다. 그러나 단순히 SO₄⁻²가 존재하는 곳에서는 SRB의 영향 유무를 평가하는 것은 어려운 일이라고 사료된다.

Table 4.4 The data for corrosion properties of all kinds of materials obtained by electrochemical measurement method in natural sea water solution.

		icorr (A/cm ²)	E _c (mV/decade)	E _a (mV/decade)	R _p (ohm·cm ²)	Corr' Rate (mm/yr)
Mild Steel A grade	BM	3.294×10 ⁻⁸	1.3	9.7	1.468×10 ⁷	0.000
	WM	3.189×10 ⁻⁷	3.4	9.9	3.479×10 ³	0.004
Mild Steel E grade	BM	3.073×10 ⁻⁶	19.7	15.0	1.204×10 ³	0.036
	WM	3.731×10 ⁻⁷	4.8	6.3	3.157×10 ³	0.004
Normalized Steel AH 36 grade	BM	7.527×10 ⁻⁷	10.6	11.1	3.131×10 ³	0.009
	WM	2.614×10 ⁻⁷	3.7	12.5	4.713×10 ³	0.003
Normalized Steel AH 32 grade	BM	2.580×10 ⁻⁷	3.7	10.5	4.567×10 ³	0.003
	WM	4.762×10 ⁻⁸	1.5	5.0	1.069×10 ⁴	0.001
TMCP, EH 36 grade	BM	2.980×10 ⁻⁷	7.0	13.2	6.703×10 ³	0.003
	WM	1.366×10 ⁻⁷	3.8	7.0	7.779×10 ³	0.002
TMCP, DH 36 grade	BM	8.484×10 ⁻⁷	32.6	36.6	8.825×10 ³	0.010
	WM	1.461×10 ⁻⁶	5.3	6.6	8.766×10 ²	0.017

4.2.1 부식전위 특성 및 고찰

Na₂SO₄용액에서 침지 시간에 따른 부식전위의 변화를 480분동안 SCE

전극으로 측정하여 Table 4.5에 나타내었다.

Fig. 4.11은 Table 4.5에 나타난 BM부의 침지시간의 변화에 따른 부식전위의 변화를 그래프로 나타내었다. Fig. 4.11에서 알 수 있듯이 침지 초기에는 TMCP강과 Normalized AH 32 grade강은 부식전위가 천연해수용액에서는 달리 서서히 비(卑)방향으로 이행하다가 침지 300분이 경과 후 안정되었고 Mild강과 Normalized AH 36 grade강의 부식전위는 시간적 변화에 따라 거의 변화가 없었다. 또한 Mild 강에 비해서 TMCP 강들이 비교적 부식전위가 귀한 값을 유지하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.12는 WM부의 침지시간에 따른 부식전위의 변화를 비교한 것이다. Fig. 4.11과 마찬가지로 침지 초기에는 TMCP강과 Normalized AH 32 grade강은 부식전위가 서서히 비(卑)방향으로 이행하고 Mild강과 Normalized AH 36 grade강의 부식전위는 시간적 변화에 따라 거의 변화가 없었다. 그리고 WM부 역시 TMCP강 종이 비교적 귀한 부식 전위를 유지하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.13는 HAZ부의 부식 전위의 시간적 변화를 나타내고 있다. HAZ부에서는 천연해수에서의 부식전위와 비슷한 경향으로 침지 120분까지 급격하게 부식전위가 비(卑)방향으로 이행하다가 비교적 안정됨을 알 수 있었다. Fig. 4.13에서도 TMCP DH 36강이 비교적 귀한 전위 값을 유지하고 있음을 알 수 있어 대체적으로 TMCP강이 Na₂SO₄용액에서 내식성이 우수한 것으로 사료되나 일정한 부식전위 결과가 나타나지 않아 상기한 부식 전위의 결과만으로 정량적인 부식 속도의 상대 평가는 어렵다고 사료된다.

Table 4.5 Corrosion potential of various metals at 0.5M Na₂SO₄ solution.

1. Mild Steel A Grade(25t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-620	-673	-615
30	-708	-719	-698
60	-715	-675	-702
120	-696	-710	-694
180	-703	-714	-695
240	-708	-727	-697
300	-714	-734	-697
360	-724	-732	-694
420	-731	-734	-693
480	-734	-735	-701

2. Mild Steel E Grade(20t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-621	-650	-601
30	-696	-630	-650
60	-653	-640	-668
120	-695	-677	-697
180	-700	-688	-719
240	-798	-703	-725
300	-702	-712	-729
360	-701	-710	-744
420	-739	-713	-741
480	-743	-720	-744

Table 4.5 Continued

3. Normalized Steel AH 36 Grade(20t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-650	-645	-622
30	-630	-657	-673
60	-640	-686	-686
120	-677	-720	-708
180	-688	-736	-723
240	-703	-730	-736
300	-712	-733	-738
360	-710	-751	-746
420	-713	-748	-746
480	-720	-750	-748

4. Normalized Steel AH 32 Grade(15t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-490	-532	-602
30	-515	-540	-687
60	-516	-550	-704
120	-548	-562	-705
180	-584	-594	-726
240	-650	-636	-725
300	-713	-708	-733
360	-680	-675	-738
420	-641	-637	-742
480	-714	-707	-745

Table 4.5 Continued

5. TMCP Steel EH 36 Grade(34t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-526	-546	-631
30	-565	-565	-690
60	-575	-548	-707
120	-548	-575	-714
180	-593	-592	-725
240	-645	-636	-728
300	-682	-671	-733
360	-684	-661	-731
420	-677	-650	-745
480	-700	-687	-744

6. TMCP Steel DH 36 Grade(25t)

Time(min)	Corrosion Potential(mV vs SCE)		
	BM	WM	HAZ
5	-456	-550	-639
30	-484	-580	-684
60	-504	-580	-691
120	-518	-605	-687
180	-588	-633	-684
240	-630	-685	-680
300	-680	-703	-672
360	-684	-745	-665
420	-637	-667	-675
480	-654	-713	-675

4.2.2 갈바닉 부식 특성 및 고찰

갈바닉 실험 장치에 의해서 구한 각 종의 강에 대한 갈바닉 부식 전류 값을 Table 4.6에 정리하였으며 Fig. 4.14에 그래프로 동시에 나타내었다. (BM부와 WM부의 면적비는 1:1) Fig. 4.14에서 알 수 있듯이 TMCP DH 36 grade강의 용착부가 음극이 되고 갈바닉 전류가 크다는 것은 용착부의 내식성이 모재부에 비해서 다른 강에 비해서 우수하다는 사실을 알 수 있다. 그리고 Table 4.7은 BM부와 WM부의 면적비를 10:1로 하였을 경우의 갈바닉 전류를 구한 값이며 이들의 결과를 Fig. 4.15에 나타내었다. Table 4.7과 Fig. 4.15에서 알 수 있듯이 모재부의 면적값이 크면 클수록 오히려 모재부가 음극이 되어 마이너스 전류가 흐르는 강은 TMCP DH 36 grade강임을 알 수 있었다. 실제의 현장에서는 모재부의 면적이 크기 때문에 면적비가 10:1의 경우가 현장감이 있으며 TMCP DH 36 grade강은 0.5 M Na₂SO₄ 용액에서 BM부의 내식성이 오히려 우수함을 알 수 있었다.

4.2.3 분극 실험 결과 및 고찰

Fig. 4.16과 Fig. 4.17는 각 강에 대한 BM부를 Na₂SO₄용액에서 분극실험장치로 실험하여 비교한 그래프이다. Fig. 4.18과 Fig. 4.19은 각 강에 대한 WM부를 Na₂SO₄용액에서 실험·비교하여 분극곡선을 나타낸 그래프이다. 부식전위의 차이는 있으나 모두 비슷한 모양의 형상을 나타내고 있었다.

Table 4.6 Galvanic test in 0.5M Na₂SO₄ solution(BM:WM=1:1).

Time (min)	Flowing Current(μ A)					
	Mild Steel A grade	Mild Steel E grade	Normaliz ed Steel AH 36 grade	Normaliz ed Steel AH 32 grade	TMCP, EH 36 grade	TMCP, DH 36 grade
5	-36.51	-23.54	-16.6	18	8.89	27.53
30	-29.55	-14.9	-6	9.86	-13.67	22.2
60	-28.49	-9.16	-3.83	9	-12.24	17.5
120	-26.16	-6.24	-3.4	2.43	-8.65	14.32
180	-24.04	-4.9	-3.18	1.18	-7.74	17.47
240	-21.05	-7.36	-3.56	0.68	-5.88	18.2
300	-17.3	-8.28	-2.64	0.15	-5.67	17.36
360	-20.17	-10.69	-4.27	0.094	-5.6	14.81
420	-17.02	-10.33	-5.53	1.13	-5.83	9.11
480	-16.12	-8.34	-4.95	0.082	-4.23	12.5
540	-13.12	-7.98	-4.43	0.52	-4	13.2
600	-16.11	-9.33	-4.45	1.01	-3.76	13.76
660	-11.84	-7.7	-7.57	2.88	-4.17	13.01
720	-12.77	-7.47	-9.07	4.85	-4.49	11.55
780	-10.7	-7.57	-9.55	4.18	-2.57	10.77

Table 4.7 Galvanic test of various metals in 0.5M Na₂SO₄ solution(BM:WM=10:1).

Time (min)	Flowing Current(μ A)					
	Mild Steel A grade	Mild Steel E grade	Normalized Steel AH 36 grade	Normalized Steel AH 32 grade	TMCP, EH 36 grade	TMCP, DH 36 grade
5	16.96	19.99	14.95	10.03	19.37	-4.6
30	6.25	31.31	9.24	-5.54	13.13	10.12
60	6.2	35.24	14.54	-7.25	10.14	10.55
120	-0.16	37.1	12.21	5.69	8.41	10.93
180	-2.91	34.17	9.7	3.46	2.98	7.92
240	-0.012	27.06	12.57	-3.85	0.49	10.42
300	-5.12	16.71	5.24	-5.44	13.38	4.89
360	-2.15	25.69	14.13	-4.08	19.12	10.25
420	0.84	24.32	14.6	-6.68	13.5	6.66
480	1.03	27.46	14.97	0.4	17.65	5.55
540	0.43	27.63	12.04	3.09	16.25	5.82
600	-2.37	26.62	11.95	4.99	10.12	1.96
660	2.07	25.62	14.2	8.62	11.1	-3.63
720	3.27	27.29	12.3	6.14	16.45	-0.3
780	2.9	26	11.74	7.2	16.94	-2.36

그리고 이들의 분극 곡선에서 구한 부식전류밀도를 Table 4.8에 나타내었다. 동시에 Fig. 4.20에서 Table 4.8의 값을 그래프로 나타내었다.

TMCP DH 36 grade강을 제외한 대개의 강이 BM부가 내식성이 우수함을 알 수 있으나 TMCP DH 36 grade강은 WM부가 내식성이 우수함을 알 수 있었다. 그리고 BM부의 해수와 0.5M Na₂SO₄ 용액에서의 부식전류밀도 비교를 Fig. 4.21에 나타내었다. Fig. 4.21에서 알 수 있듯이 TMCP강들은 해수와 0.5M Na₂SO₄ 용액에서의 부식전류밀도가 거의 같은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 4.22에서는 WM부의 해수와 0.5M Na₂SO₄ 용액에서의 부식전류밀도값을 나타내고 있다. TMCP DH 36 grade강을 제외한 대개의 강들은 해수에서 내식성이 우수했으나 TMCP DH 36 grade강은 0.5M Na₂SO₄ 용액의 경우가 내식성이 오히려 우수하였다.

Table 4.8 The data for corrosion properties of various kinds of materials obtained by electrochemical measurement method in 0.5M Na₂SO₄ solution.

		i_{corr} (A/cm ²)	\bar{E}_c (mV/decade)	\bar{E}_a (mV/decade)	R_p (ohm · cm ²)	Corr' Rate (mm/yr)
Mild Steel A grade	BM	2.215×10^{-7}	4.3	10.3	5.986×10^3	0.003
	WM	1.139×10^{-7}	6.6	3.5	5.367×10^3	0.002
Mild Steel E grade	BM	2.140×10^{-7}	3.4	4.8	4.043×10^3	0.002
	WM	5.712×10^{-6}	9.6	11.2	7.274×10^2	0.066
Normalized Steel AH 36 grade	BM	9.195×10^{-7}	9.2	15.58	4.364×10^3	0.011
	WM	1.535×10^{-6}	5.6	8.7	9.699×10^2	0.008
Normalized Steel AH 32 grade	BM	7.034×10^{-7}	4.3	7.4	1.687×10^3	0.008
	WM	1.180×10^{-6}	4.3	6.1	9.329×10^2	0.014
TMCP, EH 36 grade	BM	3.046×10^{-7}	3.4	19.0	4.889×10^3	0.004
	WM	1.007×10^{-6}	4.4	5.9	1.089×10^3	0.012
TMCP, DH 36 grade	BM	7.836×10^{-7}	6.5	14.2	2.472×10^3	0.009
	WM	5.283×10^{-8}	3.3	4.0	1.494×10^4	0.001

4.3 결 론

지금까지 6종류의 강종에 대한 일반부식에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 천연해수에서 TMCP강의 모재부(BM)는 다른 강종에 비해서 부식전위가 비(卑)한 값을 나타내는 경향을 알 수 있으며 특히 TMCP DH 36 grade강의 부식전류밀도가 큰 값을 나타내었음을 알 수 있었다.
2. 모재부의 부식속도 및 부식전류밀도는 Mild A grade강이 가장 낮은 값을 나타내었으며 Mild E grade강과 Normalized AH 36 grade강 및 TMCP DH 36 grade강이 거의 같은 값을 나타내며 다른 강에 비해서 높은 부식전류밀도값을 나타내었다.
3. 용접부의 경우 TMCP DH 36 grade강이 가장 높은 부식전류밀도값을 나타내었으며 이것은 용접부의 높은 인장강도의 기계적 특성에 기인하는 것으로 사료된다.
4. TMCP DH 36 grade강이 동종의 TMCP EH 36 grade강보다 Ni와 Cu 함유량이 많음에도 불구하고 부식속도가 높은 것은 Nb가 TMCP EH 36 grade강에 첨가되어 있어 Nb의 첨가 유무가 부식속도에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

5. Mild A grade강이 가장 낮은 부식전류밀도를 나타낸 것은 C 함유량은 다른 강에 비해서 비교적 많으나 Mn 함유량이 비교적 낮고 Ni 함유량을 상대적으로 많이 함유하고 있으며 항복강도와 인장강도가 다른 강에 비해서 낮은 값에 기인하는 것으로 사료된다.

6. 0.5M Na₂SO₄용액에서는 부식전위와 부식전류밀도 사이에는 일정한 상관 관계가 보이지 않았으며 TMCP강과 다른 강 모두 거의 균등한 부식속도값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 특히 WM부에서는 TMCP DH 36 grade강이 가장 낮은 부식전류밀도값을 나타내었다.

5. 미생물 부식에 관한 실험 결과 및 고찰

5.1 부식 전위 및 분극 실험에 관한 고찰

본 실험에서의 시험편은 용착부를 사용하였으며 미생물은 공기가 없는 분위기에서 사는 혐기성 박테리아로서 황산염 환원 박테리아(SRB)를 실험하였다. 부식 셀을 만드는 데 많은 어려움이 있었으며 처음 시행하는 실험이라 오랜 기간의 시행착오 끝에 실험할 수 있었다.

먼저 한국생명공학연구소 유전자원 센터에서 구입하여 배양한 *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483과 *Desulfovibrio vulgaris* KCTC No. 1910중 *gigas*를 첨가하여 실험하였으며 그 다음에 원유에서 추출하여 배양한 SRB를 첨가하였다.

5.1.1 Gigas 균주 첨가 실험

Fig. 5.1은 SRB균(*gigas*균주)을 첨가한 상태에서 부식전위의 시간적 변화를 보여주고 있다. Fig. 5.1에서 알 수 있듯이 침지 시간에 따라서 점차 비(卑)방향으로 이행하다가 침지 시간이 14일에서 20일 사이에서 다시 귀(貴)방향으로 이행하고 있음을 알 수 있다.

이것은 침지 초기에는 SRB균의 증식과 활동에 의한 영향보단 일반적인 부식현상으로 부식전위는 비(卑)한 방향으로 이행하면서 부식되다가 일정시간이 경과함에 따라 SRB균의 증식과 왕성한 활동에 의해서 생성된 H_2S 가 철과의 반응에 의해서 FeS 를 생성함과 동시에 표면에 수산화철과 Biofilm의 형성에 의해서 부식전위는 다시 귀(貴)한 값으로 이행하

고 있는 것으로 사료된다. 그리고 FeS의 생성에 따라 배지액의 색이 검은 색이 됨을 알 수 있었다(Photo. 3.9참조).

Fig. 5.2는 SRB를 첨가하지 않은 상태에서 부식전위의 시간적 변화를 보여주고 있다. 침지 초기에는 침지 시간의 변화에 따라 일시적으로 비(卑)한 방향으로 부식전위는 이행하였으며 약 침지 3일 이후부터는 다소의 변화가 있었으나 거의 일정한 값을 유지하였으며 강종에 따른 큰 변화는 나타나지 않았음을 알 수 있었다. 이것은 SRB에 의한 부식생성물이나 Biofilm이 표면에 석출되지 않으므로 부식전위가 귀(貴)한 방향으로 이행하지 않고 일정한 값을 유지하고 있는 것으로 사료된다. 그리고 상기와 같은 부식전위 변화의 실험 결과는 Kikuchi의 실험 결과와 동일하다고 사료된다³⁴⁾.

Fig. 5.3에서는 SRB를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 부식전위의 변화를 비교하여 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 SRB를 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우에 비해서 침지 20일까지 오히려 전위가 비(卑)방향으로 이행하였으며 침지 20일 후부터 다시 전위가 귀(貴)방향으로 이행하여 SRB를 첨가하지 않은 경우보다 귀(貴)전위를 유지하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5.4는 유전자 공학센터에서 구입한 *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483을 첨가한 후 40일 경과 후에 분극 곡선을 측정된 결과를 나타내고 있다. 외형상의 분극 곡선에서 TMCP강이 부식 속도가 큰 값을 나타내는 정성적인 경향을 알 수 있다고 사료된다. Fig. 5.5에서도 Normalized강과 TMCP강의 분극곡선을 나타내고 있으며 TMCP강이 비교적 정성적으로 부식 속도가 큰 경향임을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 5.6은 전 강종에 대해서 비교한 분극곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이 Mild강과 Normalized강이 TMCP강에 비해서 비교적 내식성이 우수한

것으로 사료된다.

Fig. 5.7은 *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483을 첨가하지 않은 배지액에서 40일 경과 후 Normalized강과 TMCP강에 대한 분극곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이 $-1.0V(SCE)$ 에서 $-0.6V(SCE)$ 사이에서 확산에 의한 농도분극 또는 음극 부동태 현상이 나타나고 있음을 알 수 있으며 양극 분극 곡선상에서는 양극전류밀도가 10^{-9} 에서 약 $10^{-3}A/cm^2$ 까지의 영역에서 전류의 급격한 증가가 나타나고 있음을 알 수 있다. 분극 곡선의 형태가 비교적 유사한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 음극분극 상태에서 음극전류밀도가 감소하여 전류밀도가 0이 되는 시점에서의 전위는 원래의 부식전위(Fig. 5.2)에 비해서 다소 높은 경향이 있음에 비추어 Fig. 5.6의 SRB를 첨가한 용액에서는 원래의 부식전위(Fig. 5.1)에 비해서 오히려 전위가 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 SRB를 첨가하지 않은 상태에서 양극분극곡선상에서 급격한 전류의 증가를 보인 것은 음분극시에 표면에 형성된 피막이 급격하게 파괴되었기 때문이라고 사료된다. Table 5.1은 SRB첨가 유무에 따른 분극곡선에서 구한 부식전류밀도값을 나타내고 있으며 Fig. 5.8에서는 이들의 값을 그래프로 나타내고 있다. Fig. 5.8에서 알 수 있듯이 SRB를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 대해서 높은 부식전류밀도값을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 그리고 강의 종류에 관계없이 거의 같은 부식전류밀도값을 나타내고 있다고 사료된다.

5.1.2 원유에서 분리된 SRB 부식 실험

Fig. 5.9는 원유에서 추출 배양한 SRB를 배지액에 첨가한 후 부식전

위의 시간적 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 침지 시간의 경과와 함께 부식전위는 점진적으로 귀한 방향으로 이행하고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 유전자 공학 센터에서 구입한 SRB *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483을 첨가한 Fig. 5.1의 결과와 거의 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 5.10는 SRB를 첨가하지 않은 경우의 시간적 변화를 나타내고 있다. 침지 시간의 경과와 함께 부식전위는 귀한 방향으로 이행하지 않고 안정된 전위 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. Fig. 5.11에서는 SRB의 첨가 유무에 따른 부식 전위의 변화를 비교하기 위하여 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 침지 초기에는 SRB를 첨가한 경우가 낮은 전위를 나타내었으나 침지 20일 이후부터 다시 귀한 방향으로 이행하는 경향을 알 수 있으며 이와 같은 결과는 유전자 공학센터에서 구입한 SRB(*gigas*)를 첨가한 경우의 Fig. 5.3과 거의 유사한 경향을 나타내고 있다고 사료된다.

Fig. 5.12은 SRB를 첨가하여 침지 40일 된 직후 구한 분극곡선이다. 분극곡선에서 알 수 있듯이 분극 곡선상 Normalized AH 36 grade강이 가장 내식성이 우수한 정성적인 결과를 알 수 있다고 사료된다. 그리고 TMCP강이 비교적 높은 부식전류밀도값을 나타내는 것으로 사료된다.

한편 Fig. 5.13은 SRB를 첨가하지 않은 경우의 분극곡선이다. 양분극 곡선의 형태는 Fig. 5.7와 거의 유사한 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 5.2는 분극곡선에서 구한 부식전류밀도를 SRB 첨가유무에 따라 정리하여 보았다. Table 5.2에서 알 수 있듯이 Mild강이 부식전류밀도가 크며 다음으로 TMCP강이었다. Normalized강이 부식전류밀도가 가장 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Table 5.2 The data of corrosion current density obtained by Tafel extrapolation method for Mild, Normalized, and TMCP steels in the presence or absence of SRB strain isolated from a crude oil.

Specimen	Item	$I_{corr}(A/cm^2)$
		Tafel Extrapolation method
Mild Steel A grade	SRB Inoculation	6×10^{-5}
	SRB No Inoculation	3×10^{-6}
Normalized Steel AH36 grade	SRB Inoculation	1×10^{-6}
	SRB No Inoculation	7×10^{-10}
Normalized Steel AH32 grade	SRB Inoculation	2×10^{-5}
	SRB No Inoculation	9×10^{-10}
TMCP Steel	SRB Inoculation	3×10^{-5}
	SRB No Inoculation	2×10^{-9}
TMCP Steel DH36 grade	SRB Inoculation	3×10^{-5}
	SRB No Inoculation	1×10^{-4}

5.2 시험편의 표면상태 고찰

지금까지 시험편의 부식전위와 분극곡선 변화등을 관찰하여 부식특성 평가를 고찰하여 보았다. 그러나 실제의 시험편 표면은 SRB의 첨가 유무에 따라서 부식상태가 달라지고 있는지에 대해서 고찰할 필요가 있다고 사료된다. 따라서 표면의 상태를 SEM Photograph를 통하여 상호 비교 고찰하여 보았다. Photo. 5.1 및 5.2는 원유에서 추출한 SRB를 첨가하여 40일 침지 후 표면을 Polishing(emery paper #1000으로 연마)한 후 찍은 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 표면의 일부에 국부적으로 부식된, 즉 피팅이 발견되었다. 이러한 결과는 SRB첨가에 의해서 SRB의 음극복극작용에 의한 양극의 활성화 반응 촉진과 함께 SRB의 전체가 일종의 농담전지를 형성하여 국부부식인 공식이 발생한 것으로 사료된다. 그리고 국부부식의 발생 정도를 비교하기 위하여 배율을 200배하여 Photo. 5.3 및 Photo. 5.4에 정리하여 보았다. 사진에서 알 수 있듯이 Mild 강과 TMCP DH36 강에서 피팅의 발생정도가 비교적 많음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Table 5.2의 결과와 거의 일치한다고 사료된다.

Photo. 5.5 및 5.6는 SRB를 투여하지 않은 배지액에서 40일간 침지 후 꺼집어낸 시험편의 표면사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 시험편의 표면에는 미세한 검은 얼룩이 보였으나 국부 부식은 발견되지 않았다. 따라서 SRB가 강의 부식에 관여함을 알 수 있으며 본 실험의 결과 공식에 관여하고 있음을 알 수 있었다. 더욱이 SRB에 의해서 동과 스테인레스 강에서도 공식이 발생한 사례가 보고되고 있으며 이와 같은 결과는 SRB가 공식발생에 깊게 관여하고 있다고 사료된다^{35,36}.

한편 전술한 바와 같이 SRB의 음극 복극작용에 의해서 FeS의 형성에

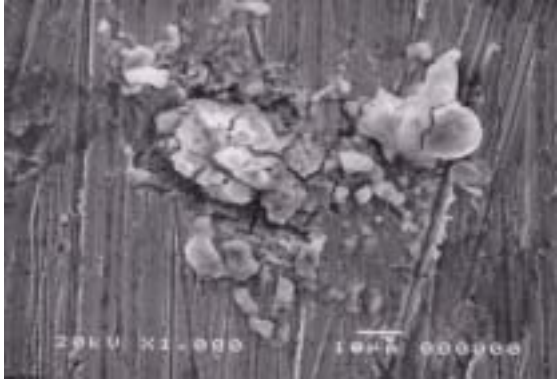

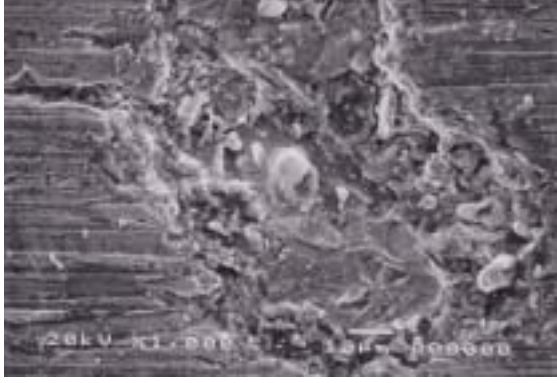
	<p>No. 1 Mild Steel A grade (×1,000)</p>
	<p>No. 3 Normalized Steel AH 36 grade (×1,000)</p>
	<p>No. 4 Normalized Steel AH 32 grade (×1,000)</p>

Photo. 5.1 SEM photographs of polished surface for test specimens after 40 days with a SRB strain KMU-2 isolated from a crude oil.


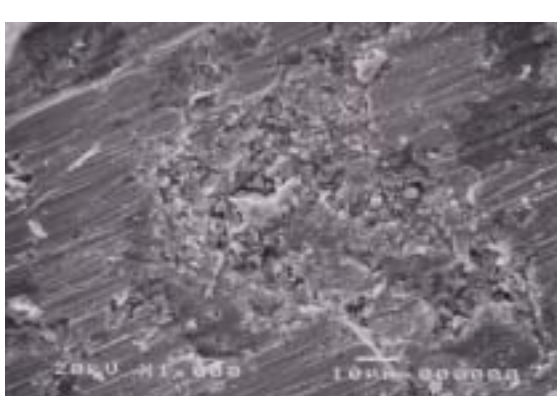
	<p>No. 5 TMCP Steel EH 36 grade (×1,000)</p>
	<p>No. 6 TMCP Steel DH 36 grade (×1,000)</p>

Photo. 5.2 SEM photographs of polished surface for test specimens after 40 days with a SRB strain KMU-2 isolated from a crude oil.

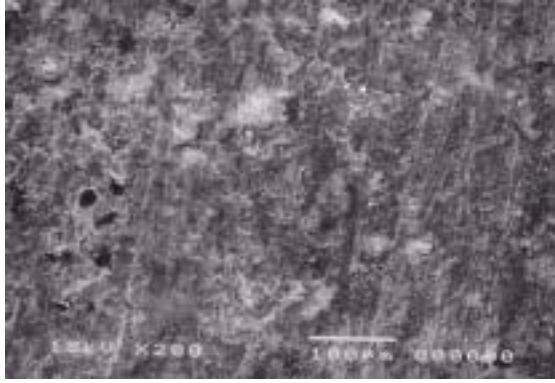

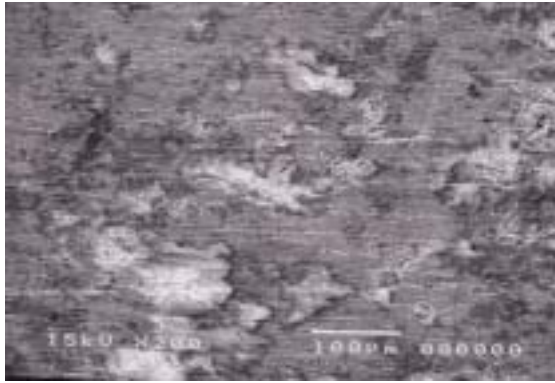
	<p>No. 1 Mild Steel A grade (×200)</p>
	<p>No. 3 Normalized Steel AH 36 grade (×200)</p>
	<p>No. 4 Normalized Steel AH 32 grade (×200)</p>

Photo. 5.3 SEM photographs of polished surface for test specimens after 40 days with a SRB strain KMU-2 isolated from a crude oil.


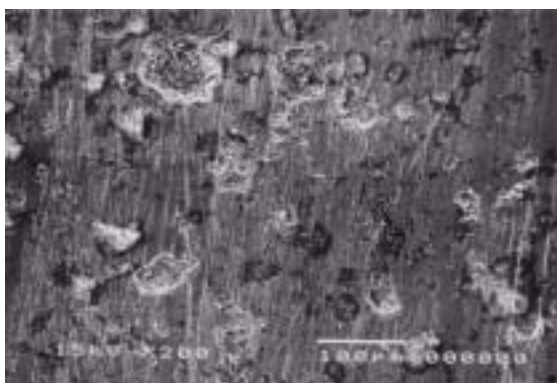
	<p>No. 5 TMCP Steel EH 36 grade (×200)</p>
	<p>No. 6 TMCP Steel DH 36 grade (×200)</p>

Photo. 5.4 SEM photographs of polished surface for test specimens after 40 days with a SRB strain KMU-2 isolated from a crude oil.

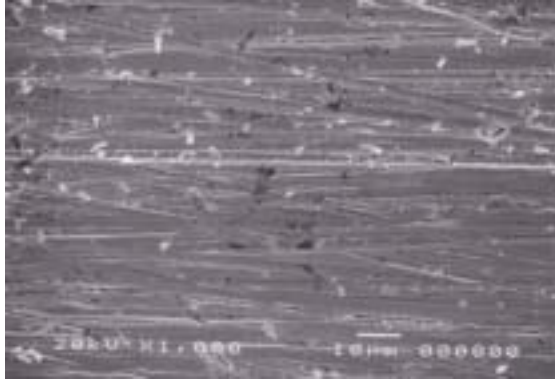
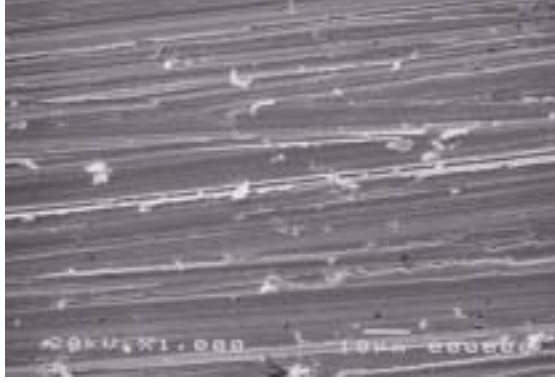
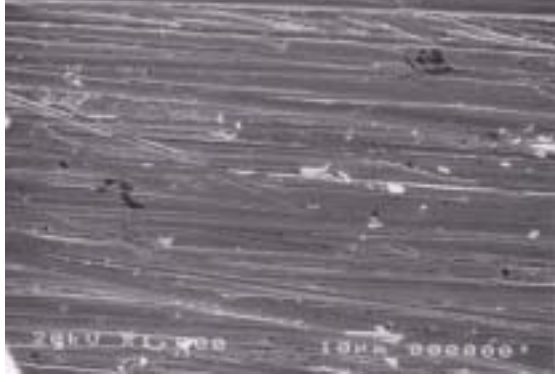
	<p>No. 1 Mild Steel A grade (×1,000)</p>
	<p>No. 3 Normalized Steel AH 36 grade (×1,000)</p>
	<p>No. 4 Normalized Steel AH 32 grade (×1,000)</p>

Photo. 5.5 SEM photographs of polished surface for test specimens after 40 days without inoculation of SRB

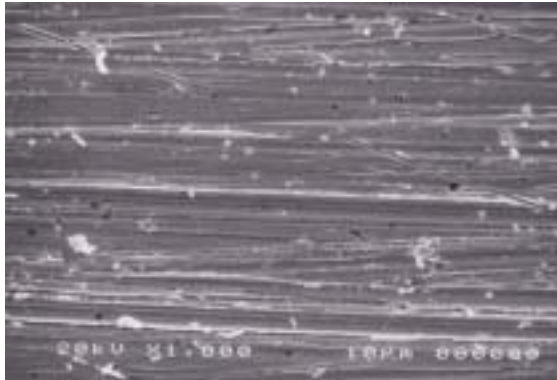
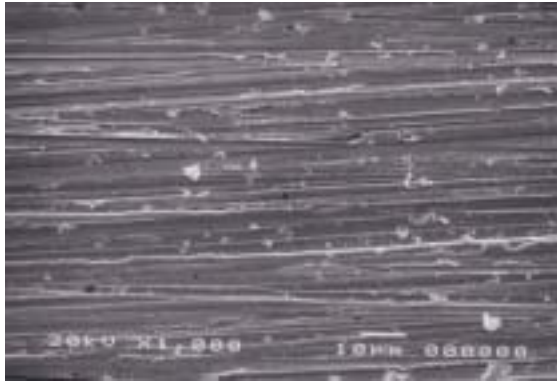
	<p>No. 5 TMCP Steel EH 36 grade (×1,000)</p>
	<p>No. 6 TMCP Steel DH 36 grade (×1,000)</p>

Photo. 5.6 SEM photographs of polished surface for test specimens after 40 days without inoculation of SRB

의해 배지액이 검게 변화하였으며 또한 SRB에 의해서 국부 부식이 발생하였으나 실제의 SRB를 SEM을 통하여 관찰하고 원유에서 추출한 SRB

와 유전자 공학센터에서 구입한 SRB와의 형태 비교는 의미있는 고찰이라고 사료된다.

먼저 Photo. 5.7에서는 유전자 공학센터에서 구입한 *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483과 *Desulfovibrio vulgaris* KCTC No. 1910을 SEM을 통하여 찍은 결과이다. 사진에서 알 수 있듯이 *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483 균주는 비교적 원통형의 긴 모양을 하고 있으며 둥근 모양이 *Desulfovibrio vulgaris* KCTC No. 1910 균주임을 알 수 있다. Photo. 5.7의 SRB균의 형상은 다른 연구 결과에서 보여준 SRB균의 모습과 거의 일치하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 Photo. 5.8은 원유에서 추출한 SRB를 SEM을 통하여 촬영한 실물사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 작은 균과 비교적 큰 균을 볼 수 있으며 형태는 둥근 모양과 긴 원통형의 모양이 있음을 알 수 있다. 따라서 원유에서 추출한 SRB는 *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483과 *Desulfovibrio vulgaris* KCTC No. 1910 균주가 함께 존재하는 것으로 사료된다.

Photo. 5.9는 원유에서 추출한 SRB균을 배지액에 투여한 후 Mild강의 시험편을 40일 간 침지 시킨 후 끄집어낸 표면의 SEM사진이다. SRB를 투여하지 않은 배지액에서 꺼낸 시험편의 표면에는 사진에서 알 수 있듯이 SRB균체가 발견되지 않았다. 그러나 SRB가 투여된 배지액에서 꺼낸 시험편의 표면에서는 SRB가 성장하여 균체를 이루고 있음을 알 수 있으며 특히 SRB의 모양이 긴 원통형의 *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483 균주가 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Photo. 5.10은 Normalized AH 36 grade강의 표면 사진이다. SRB가 투여된 시험편의 표면에서는 역시 긴 원통형의 *Desulfovibrio gigas* KCTC No. 2483 균주


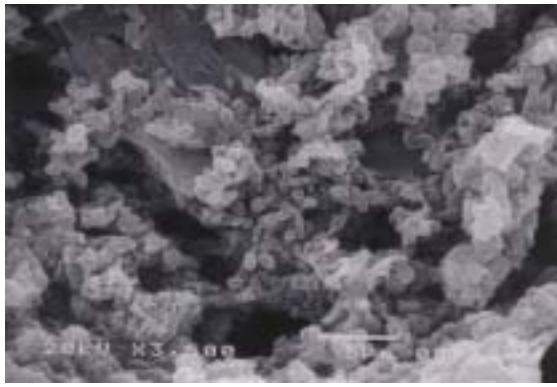
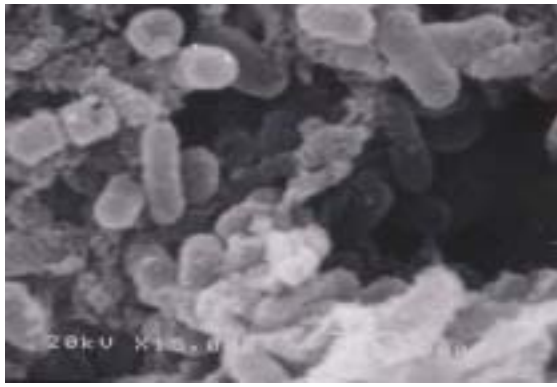
	<p style="text-align: center;">SRB No Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×15,000)</p>

Photo. 5.9 SEM photographs of surface of Mild steel A grade after 40 days in the presence or absence of SRB(KMU-2) isolated from a crude oil.

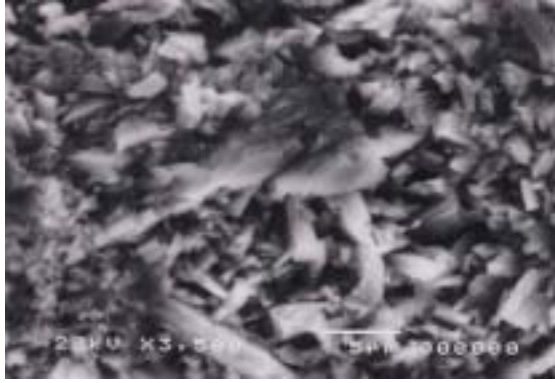
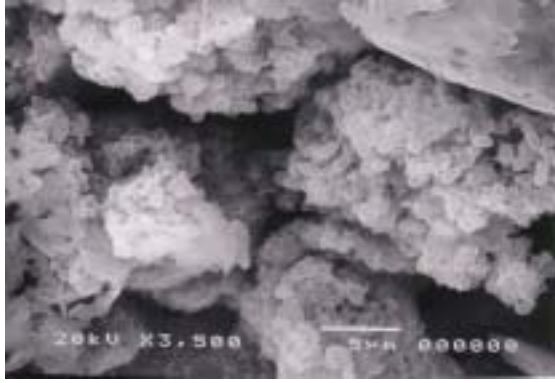
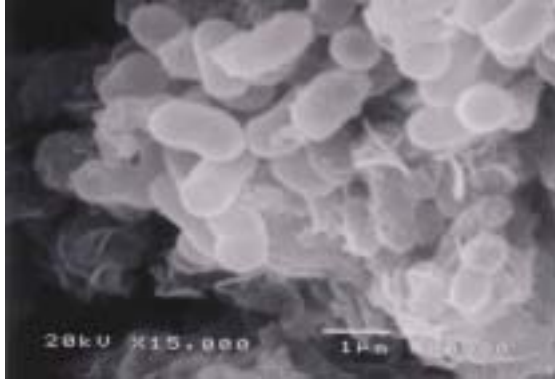
	<p style="text-align: center;">SRB No Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×15,000)</p>

Photo. 5.10 SEM photographs of surface of Normalized steel AH 36 grade after 40 days in the presence or absence of SRB(KMU-2) isolated from a crude oil.

가 많이 분포하고 있음을 알 수 있었다.

한편 Photo. 5.11, 12, 13은 각각 Normalized AH 32 grade강과 TMCP EH 36 grade 및 TMCP DH 36강의 표면사진이다. 상기의 사진 모두에서도 SRB를 투여하지 않은 배지액에서는 SRB의 균체가 발견되지 않았으나 SRB가 투여된 배지액에서는 SRB의 균체가 존재하고 있음을 알 수 있었다.

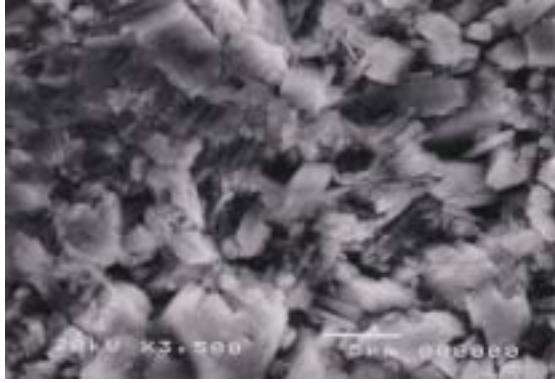
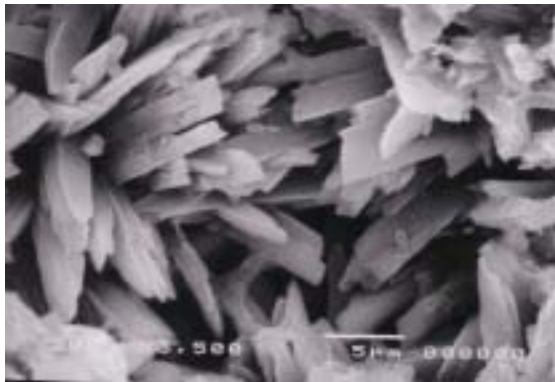

	<p style="text-align: center;">SRB No Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×15,000)</p>

Photo. 5.11 SEM photographs of surface of Normalized steel AH 32 grade after 40 days in the presence or absence of SRB(KMU-2) isolated from a crude oil.

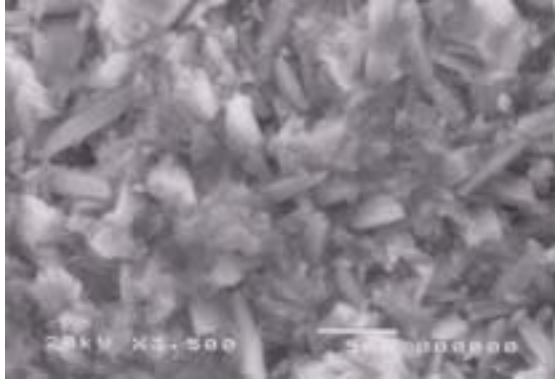
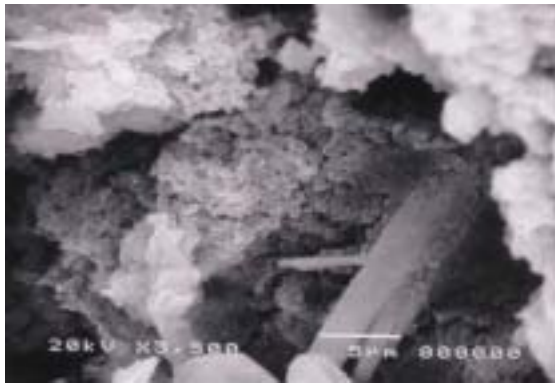
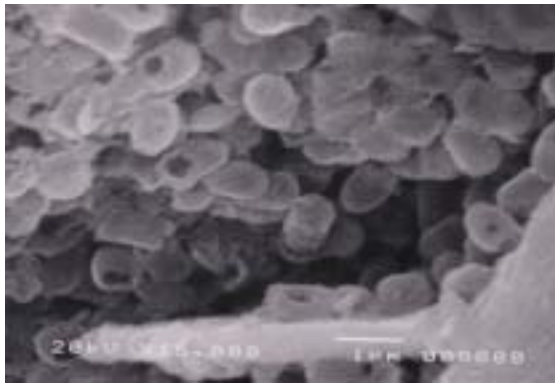
	<p style="text-align: center;">SRB No Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×15,000)</p>

Photo. 5.12 SEM photographs of surface of TMCP steel EH 36 grade after 40 days in the presence or absence of SRB(KMU-2) isolated from a crude oil.

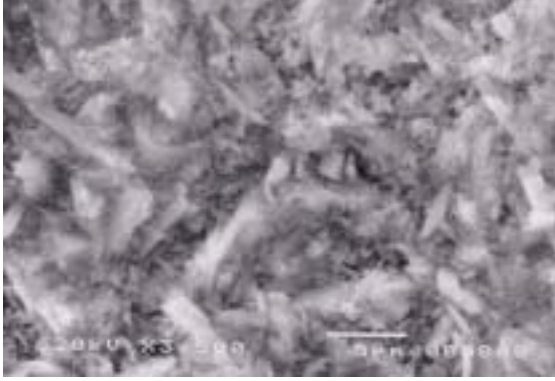
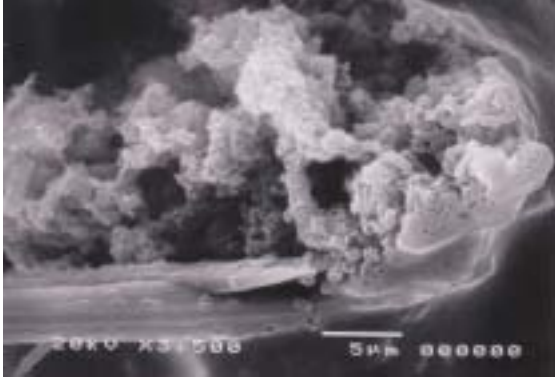
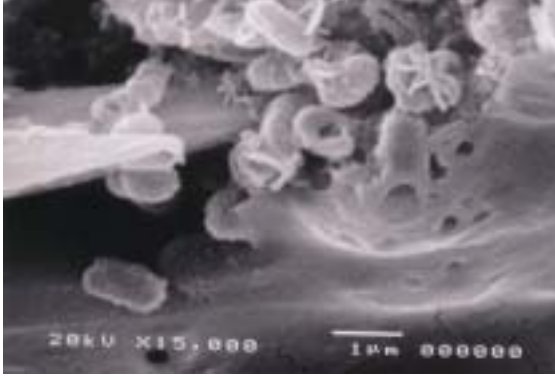
	<p style="text-align: center;">SRB No Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×3,500)</p>
	<p style="text-align: center;">SRB Inoculation (×15,000)</p>

Photo. 5.13 SEM photographs of surface of TMCP steel DH 36 grade after 40 days in the presence or absence of SRB(KMU-2) isolated from a crude oil.

5.3 결 론

지금까지 SRB를 첨가하여 부식전위 및 분극 곡선 평가 등 부식실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. SRB가 첨가된 시험편의 부식전위는 SRB가 첨가되지 않은 시험편에 비해서 침지 초기에는 비한 방향으로 이행하였으나 침지 20일 후 부터는 다시 귀(貴)한 방향으로 이행하는 경향을 알 수 있었다. 이것은 SRB에 의해서 부식생성물의 형성과 Biofilm의 형성에 기인하는 것으로 사료된다.
2. 원유에서 분리된 SRB인 KMU-2는 동정을 통하여 부식과 관련한 내생물학적 특성을 보다 자세히 관찰할 필요가 있다.
3. SRB를 첨가한 용액의 시험편에서 구한 분극곡선에서 얻어진 부식 전류밀도는 SRB를 첨가하지 않은 용액보다 큰 값을 나타내었다. 그리고 Normalized강이 Mild 강과 TMCP강에 비해서 내식성이 우수하였다.
4. SRB를 첨가한 시험편의 부식형태는 국부부식 즉 pitting이 발견되었으며 SRB를 첨가하지 않은 용액의 시험편에서는 국부부식이 발견되지 않았다. 그리고 Mild 강과 TMCP DH36 강에서 핏팅의 발생정도가 심하였다.

5. SRB를 첨가한 용액의 시험편 표면에서는 SRB의 균체가 발견되었으나 SRB를 첨가하지 않은 용액의 시험편 표면에서는 SRB의 균체가 발견되지 않았다.

6. 지금까지의 실험결과에 의하면 원유를 장기간 저장하고 있는 탱크의 내부에서는 SRB에 의한 미생물 부식이 발생할 가능성이 높으므로 사료된다.

6. 종합 결론

지금까지 TMCP강의 일반부식과 미생물부식에 관한 전기화학적 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 천연해수에서 TMCP강의 모재부(BM)는 다른 강종에 비해서 부식전위가 비(卑)한 값을 나타내는 경향을 알 수 있으며 특히 TMCP DH 36 grade강의 부식전류밀도가 큰 값을 나타내었음을 알 수 있었다.
2. 모재부의 부식속도 및 부식전류밀도는 Mild A grade강이 가장 낮은 값을 나타내었으며 Mild E grade강과 Normalized AH 36 grade강 및 TMCP DH 36 grade강이 거의 같은 값을 나타내며 다른 강에 비해서 높은 부식전류밀도값을 나타내었다.
3. 용접부의 경우 TMCP DH 36 grade강이 가장 높은 부식전류밀도값을 나타내었으며 이것은 용접부의 높은 인장강도의 기계적 특성에 기인하는 것으로 사료된다.
4. TMCP DH 36 grade강이 동종의 TMCP EH 36 grade강보다 Ni와 Cu 함유량이 많음에도 불구하고 부식속도가 높은 것은 Nb가 TMCP EH 36 grade강에 첨가되어 있어 Nb의 첨가 유무가 부식속도에 영향을 미치는 것으로 사료된다.
5. Mild A grade강이 가장 낮은 부식전류밀도를 나타낸 것은 C 함유량은 다른 강에 비해서 비교적 많으나 Mn 함유량이 비교적 낮고 Ni 함유량을 상대적으로 많이 함유하고 있으며 항복강도와 인장강도가 다른 강에 비해서 낮은 값에 기인하는 것으로 사료된다.

6. 0.5M Na₂SO₄용액에서는 부식전위와 부식전류밀도 사이에는 일정한 상관 관계가 보이지 않았으며 TMCP강과 다른 강 모두 거의 균등한 부식속도값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 특히 WM부에서는 TMCP DH 36 grade강이 가장 낮은 부식전류밀도값을 나타내었다.
7. SRB가 첨가된 시험편의 부식전위는 SRB가 첨가되지 않은 시험편에 비해서 침지 초기에는 비한 방향으로 이행하였으나 침지 20일 후부터는 다시 귀(貴)한 방향으로 이행하는 경향을 알 수 있었다. 이것은 SRB에 의해서 부식생성물의 형성과 Biofilm의 형성에 기인하는 것으로 사료된다.
8. 원유에서 분리된 SRB인 KMU-2는 동정을 통하여 부식과 관련한 내생물학적 특성을 보다 자세히 관찰할 필요가 있다.
9. SRB를 첨가한 용액의 시험편에서 구한 분극곡선에서 얻어진 부식전류밀도는 SRB를 첨가하지 않은 용액보다 큰 값을 나타내었다. 그리고 Normalized강이 Mild 강과 TMCP강에 비해서 내식성이 우수하였다.
10. SRB를 첨가한 시험편의 부식형태는 국부부식 즉 pitting이 발견되었으며 SRB를 첨가하지 않은 용액의 시험편에서는 국부부식이 발견되지 않았다. 그리고 Mild 강과 TMCP DH36 강에서 핏팅의 발생정도가 심하였다.
11. SRB를 첨가한 용액의 시험편 표면에서는 SRB의 균체가 발견되었으나 SRB를 첨가하지 않은 용액의 시험편 표면에서는 SRB의 균체가 발견되지 않았다.

12. 지금까지의 실험결과에 의하면 원유를 장기간 저장하고 있는 탱크의 내부에서는 SRB에 의한 미생물 부식이 발생할 가능성이 높은 것으로 사료된다.

본 논문에서 미생물에 관한 실험은 금속의 용접부에 국한되었으나 앞으로 모재부와 열영향부에 관한 연구를 진행하여 서로 비교·고찰하여야 할 것으로 사료된다

참고 문헌

1. 小若正倫, “金屬の腐食損傷と防食技術”, *アグネ*, p.3(1998)
2. M. Yama et al, in *Proceedings of the 36th Corrosion & Corrosion Control Institute Symposium*, 1989, P. 1449(in Japanese).
3. N. Mura, in *Proceedings of the 89th Corrosion & Corrosion Control Institute Symposium*, 1992, P. 49(in Japanese).
4. W. Sin, *Engineering Department of Hoka College*, 1999, P. 5.
5. *Oil Companies International Marine Forum*, Factors Influencing Accelerated Corrosion of Caryl Oil Tank, Sept 1997, P. 1
6. A. Hagenauer, R. Hilpert and T. Hack, *Week stoffe und Korrosion* 355, 45(1994).
7. K. R. Sreekumari, M. Ozawa, Y. Kikuchi, *IDJI. International*, 54, 40(2000).
8. *Proc. 10th International Biodeferioration and Biodegradation Symposium*, Hamburg, September, 1996, P. 4.
9. G. J. Licina, *Source Book for Microbiologically Influenced Corrosion in Nuclear Power Plants*, Electric Power Research Institute Report, 1998, P. 35
10. M. Yama, in *Proceedings of the 100th Corrosion & Corrosion Control Institute Symposium*, 1994, P. 55(in Japanese).
11. R. Baborian, “ASTM STANDARIZATION NEWS”, OCT, p.28(1998)
12. 澤田徳秋, “陰極防食と防食技術”, p.34(1985)
13. 蜂谷實, “防蝕技術”, p.34(1985)
14. 笠原 明, “材料と環境”, Vol.43, p.580(1994)
15. D. H. Kroon, “Material Performance”, p33, 1126(1994)
16. W. Baptista & G. Pimenta, “Material Performance”, pp.29~34(1995)
17. R. N. Parkins & A. J. Mark Worth & J. H. Nollbrook, “Corrosion”, p.44(1988)
18. 重野集太, 清原宗遠, 倉成喬, “防蝕技術”, Vol 9, p.2(1982)

19. R.Johansen & E. Bardal, "Corrosion", p.41, 296(1985)
20. K. Nisancioglu, P. O. Gantland, T. Dahe & E. Sander,
"Corrosion", Vol. 12, p.43, 710(1987)
21. J. Newman & J. E. Soc, "Corrosion and Prevention", p.138(1991)
22. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion",
Macmillan Publishing Company, pp.39~166(1992)
23. M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", McGraw-Hill Book Company,
pp.445~502(1986)
24. 문경만, "알기 쉬운 문답식 실용전기화학", 효성출판사, pp.63~184(1999)
25. 米山 宏, "電氣化學", 大日本國書, pp.86~121(1985)
26. M. Pourbaix, "Lectures on Electrochemical Corrosion", NACE
International, pp.7~182(1995)
27. C. H. Hamann , A. Hamnett & W. Vielstish, "Electrochemistry",
WILEY-VCH, pp.65~142(1998)
28. Y. Kikuchi, K.Tohomoto, M. Ozawa, T. kanamaru, *Corrosion* 199
Paper No. 170
29. Y. Toyuo, *Corrosion Engineering & Corrosion Technology*,
Corona(Eds), 1975, P. 361(in Japanese)
30. S. Hyra , *Journal of the Japan Institute of Metals*, 135, 9(1970)
31. J. W. West, (S. Nota Tran.) : *Corrosion & Oxide Industry
Publication*, 1990, P. 104
32. J.You, *Journal of the Japan Institute of Metals*, 775, 58(1994)
33. *A High Molecule Society, A Society for the Research of Bio ·
High Molecule*, 1988, P. 189

감사의 글

지난 2년간의 시간을 정리하면서 이 논문을 완성하기까지 오랜 시간동안 자상한 가르침과 조언을 아끼지 않으시고 언제나 모든 일에 최선과 책임을 다 할 수 있도록 가르쳐주신 문경문 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 바쁜신 와중에서도 논문의 미생물 실험에서부터 심사까지 아낌없는 격려와 힘이 되어주신 고성철 교수님, 보다 나은 논문이 될 수 있도록 다듬어 주신 이명훈 교수님과 부식에 대해 좀더 많은 것을 깨닫게 해주신 김기준 교수님께도 진심으로 감사를 드립니다.

그리고 학부때부터 재료에 대한 기초 지식과 활용을 가르쳐주신 김영식 교수님, 이성열 교수님, 최일동 교수님, 이병우 교수님과 기계소재공학부 학우 여러분께 감사를 드리며 특히 연구실의 선배임을 잊지 않으시고 항상 걱정해주는 성종이 형, 동균이 형, 보현이 형, 경화 누나, 쉽지 않은 실험 같이 해준 환경공학과 신선규 학생, 사랑스런 관심과 충고를 아끼지 않으시던 도훈이 형, 실험에 많은 도움을 주시고 관심을 아끼지 않으셨던 성호진 사장님, 윤대현 사장님께 이 논문으로 그 동안의 감사와 고마움을 대신하며 숙여 깊은 감사를 드립니다. 일많은 실험실에서 동기라고 항상 힘이 되어준 선용이, 추운 겨울에도 바다에 들어가며 실험한 필원, 동수, 선형이, 지금은 언어 연수차 캐나다에 갔다 온 현필이, 현석아 모두 고맙다.

마지막으로 오늘의 결실을 맺을 수 있도록 늘 저의 건강을 염려해주시고 헌신적인 사랑을 주신 어머님과 항상 부족한 아들을 믿어주시는 아버지, 저 대신에 집안 일에 신경쓰며 공부에 전념할 수 있도록 도와준 동생 덕현이와 재수씨, 가족이란 이름으로 편안함을 느끼게 해준 누나들과 매형들, 그리고 사랑하는 조카 언상이, 다은이, 집안에 웃음을 전해주는 정은이, 준명이, 규리, 7개월 후 태어날 예비 조카에게도 깊이 감사하며 이 글을 마감하고자 합니다.

감사의 글

지난 2년간의 시간을 정리하면서 이 논문을 완성하기까지 오랜 시간동안 자상한 가르침과 조언을 아끼지 않으시고 언제나 모든 일에 최선과 책임을 다 할 수 있도록 가르쳐주신 문경문 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 바쁜신 와중에서도 논문의 미생물 실험에서부터 심사까지 아낌없는 격려와 힘이 되어주신 고성철 교수님, 보다 나은 논문이 될 수 있도록 다듬어 주신 이명훈 교수님과 부식에 대해 좀더 많은 것을 깨닫게 해주신 김기준 교수님께도 진심으로 감사를 드립니다.

그리고 학부때부터 재료에 대한 기초 지식과 활용을 가르쳐주신 김영식 교수님, 이성열 교수님, 최일동 교수님, 이병우 교수님과 기계소재공학부 학우 여러분께 감사를 드리며 특히 연구실의 선배임을 잊지 않으시고 항상 걱정해주시는 성종이 형, 동균이 형, 보현이 형, 경화 누나, 쉽지 않은 실험 같이 해준 환경공학과 신선규 학생, 사랑스런 관심과 충고를 아끼지 않으시던 도훈이 형, 실험에 많은 도움을 주시고 관심을 아끼지 않으셨던 성호진 사장님, 윤대현 사장님께 이 논문으로 그 동안의 감사와 고마움을 대신하며 숙여 깊은 감사를 드립니다. 일많은 실험실에서 동기라고 항상 힘이 되어준 선용이, 추운 겨울에도 바다에 들어가며 실험한 필원, 동수, 선형이, 지금은 언어 연수차 캐나다에 갔다 온 현필이, 현석아 모두 고맙다.

마지막으로 오늘의 결실을 맺을 수 있도록 늘 저의 건강을 염려해주시고 헌신적인 사랑을 주신 어머님과 항상 부족한 아들을 믿어주시는 아버지, 저 대신에 집안 일에 신경쓰며 공부에 전념할 수 있도록 도와준 동생 덕현이와 재수씨, 가족이란 이름으로 편안함을 느끼게 해준 누나들과 매형들, 그리고 사랑하는 조카 언상이, 다은이, 집안에 웃음을 전해주는 정은이, 준명이, 규리, 7개월 후 태어날 예비 조카에게도 깊이 감사하며 이 글을 마감하고자 합니다.